

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506669

(P2004-506669A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004. 3. 4)

(51) Int.Cl.⁷

A 61 K 7/00

F I

A 61 K 7/00

テーマコード(参考)

J

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 139 頁)

(21) 出願番号 特願2002-520766 (P2002-520766)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月17日 (2001. 8. 17)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月19日 (2003. 2. 19)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/009491
 (87) 國際公開番号 WO2002/015854
 (87) 國際公開日 平成14年2月28日 (2002. 2. 28)
 (31) 優先権主張番号 100 41 211.4
 (32) 優先日 平成12年8月22日 (2000. 8. 22)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069
 ビーエースエフ アクチングゼルシャ
 フト
 ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
 ートビヒシャフェン (番地なし)
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100119183
 弁理士 松任谷 優子
 (72) 発明者 シュナイダー, ターニャ
 ドイツ連邦共和国 64625 ベンシア
 イム ニーベルンゲンシュトラーゼ 40

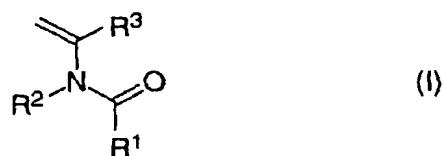
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】化粧品製剤におけるN-ビニルアミンおよび/または開環N-ビニルアミド単位を有する親水性グラフト共重合体の使用

(57) 【要約】

a) 少なくとも1種類の下式(I)の開環N-ビニルアミド化合物:

【化1】

(式中、R¹、R²、R³=HまたはC₁~C₆アルキル)、および

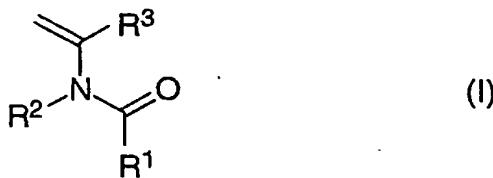
b) 適宜に1以上の別の共重合可能なモノマーをポリマーグラフトベースc)にフリーラジカルグラフト共重合することで得られるグラフト共重合体の化粧品用途での使用。ただし、ポリマーグラフトベースがポリエーテル含有化合物である場合、共重合可能ポリマーb)はビニルエステルではない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 少なくとも 1 種類の下式 (I) の開環 N - ビニルアミド化合物：

【化 1】



(式中、R¹、R²、R³ = H または C₁ ~ C₆ アルキルである)、および

b) 適宜に 1 以上別の共重合可能なモノマー

をポリマーグラフトベース c) にフリー・ラジカル・グラフト共重合することで得られるグラフト共重合体の化粧品用途での使用；

ただし、前記ポリマーグラフトベースがポリエーテル含有化合物である場合、前記共重合可能ポリマー b) はビニルエステルではない。

【請求項 2】

前記グラフトポリマーが水溶性または水分散性である請求項 1 に記載の使用。 20

【請求項 3】

式 (I) における R¹ 基、R² 基および R³ 基 = H である請求項 1 に記載の使用。

【請求項 4】

c) が

c 1) ポリエーテル含有化合物、

c 2) 少なくとも 5 重量 % のビニルピロリドン単位を含むポリマー、

c 3) 少なくとも 5.0 重量 % のビニルアルコール単位を含むポリマー、および／または

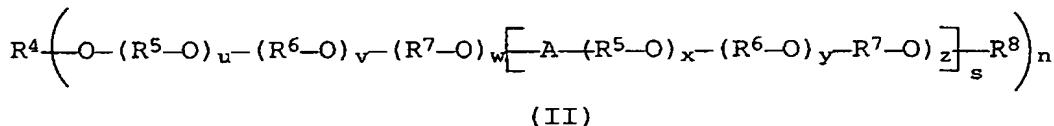
c 4) 糖構造を有する天然物質

から選択される請求項 1 に記載の水溶性または水分散性グラフト共重合体の使用。

【請求項 5】

前記ポリエーテル含有化合物 c 1) が平均分子量 > 300 を有する下式 II のポリマーから選択される請求項 4 に記載の水溶性または水分散性グラフト共重合体の使用。 30

【化 2】



[式中、変数は互いに独立に、

R⁴ は、水素、C₁ ~ C₂₄ アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)-、ポリアルコール基であり；

R⁸ は水素、C₁ ~ C₂₄ アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)- であり；

R⁵ ~ R⁷ は -(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-CH₂-CH(R⁹)-、-CH₂-CH₂- であり；

R⁹ は C₁ ~ C₂₄ アルキルであり；

R¹⁰ は水素、C₁ ~ C₂₄ アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)- であり；

A は -C(=O)-O、-C(=O)-B-C(=O)-O、-C(=O)-NH-B- 50

NH - C (=O) - O であり；

Bは、置換されていても良い、-(CH₂)_n-、アリーレンであり；

nは1～1000であり；

sは0～1000であり；

tは1～12であり；

uは1～5000であり；

vは0～5000であり；

wは0～5000であり；

xは0～5000であり；

yは0～5000であり；

zは0～5000である。】

10

【請求項6】

前記ポリエーテル含有化合物c1)が、平均分子量300～100000(数平均による)である式IIのポリマーから選択され；前記変数が互いに独立に、

R⁴は水素、C₁～C₁₂アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)-、ポリアルコール基であり；

R⁸は水素、C₁～C₁₂アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)-であり；

R⁵～R⁷は-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-CH₂-CH-

20

(R⁹)-、-CH₂-CHO R¹⁰-CH₂-であり；

R⁹はC₁～C₁₂アルキルであり；

R¹⁰は水素、C₁～C₁₂アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)-であり；

nは1～8であり；

sは0であり；

uは2～2000であり；

vは0～2000であり；

wは0～2000である、請求項5に記載の水溶性または水分散性グラフト共重合体の使用。

【請求項7】

前記ポリエーテル含有化合物c1)が、平均分子量500～50000(数平均による)である式IIのポリマーから選択され；前記変数が互いに独立に、

R⁴は水素、C₁～C₆アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)-であり；

R⁸は水素、C₁～C₆アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)-であり；

R⁵～R⁷は-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-CH₂-CH-

30

(R⁹)-、-CH₂-CHO R¹⁰-CH₂-であり；

R⁹はC₁～C₆アルキルであり；

R¹⁰は水素、C₁～C₆アルキル、R⁹-C(=O)-、R⁹-NH-C(=O)-であり；

nは1であり；

sは0であり；

uは5～500であり；

vは0～500であり；

wは0～500である、請求項4に記載の水溶性または水分散性グラフト共重合体の使用。

【請求項8】

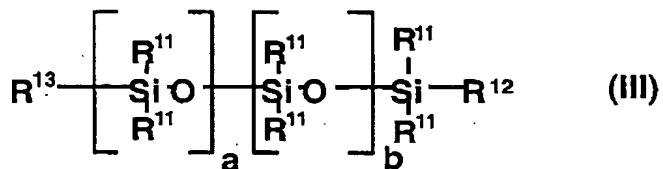
前記ポリエーテル含有化合物c1)が、ポリエーテル含有シリコン誘導体から選択される、請求項4に記載の水溶性または水分散性グラフト共重合体の使用。

40

【請求項 9】

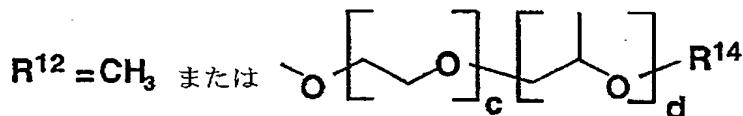
前記ポリエーテル含有化合物 c 1) が、下式 I I I のポリエーテル含有シリコーン誘導体から選択される、請求項 4 に記載の水溶性または水分散性グラフト共重合体の使用。

【化 3】

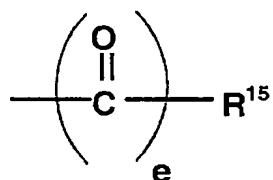
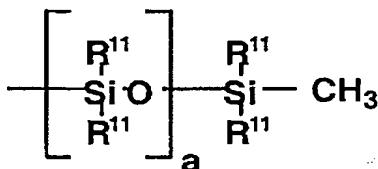


[式中、

【化 4】



20

 $R^{13} = CH_3 \text{ or } R^{12}$ $R^{14} = H, CH_3,$ 

30

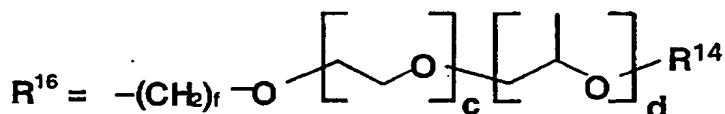
であり；

R^{15} は、アミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を有することができ、あるいは $e = 0$ の場合には無機酸のアニオンでもある $C_1 \sim C_{40}$ 有機基であり；

基 R^{11} は同一でも異なっていても良く；炭素原子数 $1 \sim 20$ の脂肪族炭化水素の基から誘導されているか、炭素原子数 $3 \sim 20$ の環状脂肪族炭化水素であるか、芳香族性を有するか、あるいは R^{16} と同一であり；

【化 5】

40



であり；

ただし、 R^{11} 、 R^{12} または R^{13} の基のうちの少なくとも一つは、上記の定義によるポリアルキレンーオキサイド含有基であり；

f は $1 \sim 6$ の整数であり；

a および b は、ポリシロキサンブロックの分子量が $300 \sim 30000$ となるような整数 50

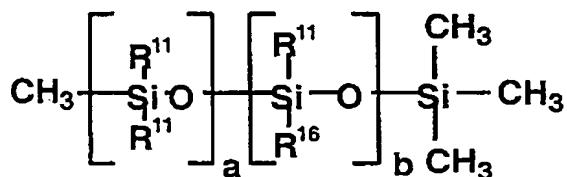
であり；

c および d は 0 ~ 50 の整数であることができ；ただし、c および d の合計は 0 より大きく、e は 0 または 1 である。】

【請求項 10】

式 I II が下記のようである、請求項 9 に記載のポリマーの使用。

【化 6】



10

【請求項 11】

前記ポリエーテル含有化合物 c 1) が、ポリエチレンイミンとアルキレンオキサイドの反応によって得られるポリマーから選択される、請求項 4 に記載の水溶性または分散性グラフト共重合体の使用。

【請求項 12】

前記ポリエーテル含有化合物 c 1) が、エチレン不飽和アルキレンオキサイド含有モノマーおよび適宜に別の共重合可能なモノマーの重合によって製造される、請求項 4 に記載の 20 ポリマーの使用。

【請求項 13】

前記ポリエーテル含有化合物 c 1) が、ポリアルキレンオキサイドビニルエーテルおよび適宜に別の共重合可能なモノマーの重合によって製造される、請求項 12 に記載のポリマーの使用。

【請求項 14】

前記ポリエーテル含有化合物 c 1) が、ポリアルキレンオキサイド(メタ)アクリレートおよび適宜に別の共重合可能なモノマーの重合によって製造される、請求項 12 に記載のポリマーの使用。

【請求項 15】

前記グラフトベース c 2) の合成における N-ビニルピロリドンの別のコモノマーが、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾールおよびアルキル置換 N-ビニルイミダゾール類、ならびにそれらのカルボン酸または鉱酸との塩、およびそれらの 4 級化生成物；不飽和スルホン酸類、塩化ジアリルアンモニウム、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、スチレン、アルキルスチレン類、モノエチレン不飽和カルボン酸、ならびにその塩、エステル、アミドおよびニトリル；無水マレイン酸およびそのモノエステル；(メタ)アクリル酸 N, N-ジアルキルアミノアルキルおよびそのカルボン酸または鉱酸との塩、ならびにその 4 級化生成物からなる群より選択される、請求項 4 に記載の水溶性または分散性グラフト共重合体の使用。

30

【請求項 16】

前記グラフトベース c 4) が、单糖類；オリゴ糖類；多糖類；酸化的、加水分解的もしくは酵素的に分解された多糖類；化学修飾されたオリゴ糖もしくは多糖類；ならびにそれらの混合物から選択される、請求項 4 に記載の水溶性または分散性グラフト共重合体の使用。

40

【請求項 17】

前記別のコモノマー b) が

モノエチレン不飽和カルボン酸およびその塩；モノエチレン不飽和カルボン酸のエステル、アミドおよびニトリル；無水マレイン酸およびそのモノエステル；塩化ジアリルアンモニウム、ビニルエステル類、スチレン、アルキルスチレン類、不飽和スルホン酸類、N-ビニルラクタム類、ビニルエーテル類、1-ビニルイミダゾールおよびアルキル置換ビニ 50

ルイミダゾール類、ならびにそれらのカルボン酸または鉱酸との塩、およびそれらの4級化生成物；(メタ)アクリル酸N、N-ジアルキルアミノアルキルおよびその4級化生成物からなる群より選択される請求項1に記載のポリマーの使用。

【請求項18】

前記ポリマーが少なくとも部分的にケン化されている請求項1に記載のポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、化粧品組成物中の構成要素としてのグラフト共重合体の使用に関する。この場合のグラフト共重合体は、N-ビニルアミン単位を有するモノエチレン不飽和の開環モノマーをポリマーグラフトベースにグラフトすることで得られるものである。
10

【0002】

背景技術

ポリマーは、化粧品および医薬において広く使用されている。例えば石鹼、クリームおよびローションにおいてポリマーは、製剤化用剤として、例えば増粘剤、泡安定剤または吸水剤として、あるいは他の成分の刺激作用を緩和する上で、あるいは有効成分の皮膚適用を改善する上で役立つ。それとは対照的に、ヘア化粧品におけるその役割は、毛髪の特性に影響を与えるというものである。

【0003】

例えば、乾燥時および濡れた時の櫛通り、感触、輝きおよび外観を改善し、毛髪に静電防止性を付与するのに、コンディショナーが用いられる。好ましくは、毛髪表面に高い親和性を有し、構造上負電荷を有する極性、多くの場合カチオン性の官能基を有する水溶性ポリマーを用いる。各種ヘアトリートメントポリマーの構造および作用形態はCosmetic & Toiletries 103 (1988) 23に記載されている。市販のコンディショニングポリマーには、例えば、カチオン性ヒドロキシエチルセルロース、N-ビニルピロリドンおよび4級N-ビニルイミダゾールの共重合体のようなN-ビニルピロリドンを基本とするカチオン性ポリマー、アクリルアミドおよびジアリルジメチルアンモニウムクロライドまたはシリコーン類がある。
20

【0004】

ヘアスタイルをセットするには、ビニルラクタムの単独重合体および共重合体ならびにカルボキシル基を有するポリマーを用いる。ヘアセット樹脂の必要条件は例えば、高湿度での強い保持性、弾力性、毛髪からの洗い落としやすさ、製剤中での適合性および毛髪の良好な感触である。
30

【0005】

例えば強い保持性および毛髪の良好な感触などの様々な性質を併せ持たせようすると困難な場合が多い。

【0006】

WO-A-96/03969には、N-ビニルホルムアミド単独重合体またはN-ビニルホルムアミド単位とスチレン類、アクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステル類、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCO}-\text{アルキル}$ のビニルエステル類、N-アルキル置換アクリルアミド類およびメタクリルアミド類、フマル酸、イタコン酸およびマレイン酸のエステル類、ビニルエーテル類、ヒドロキシ官能化アクリレート類およびメタクリレート類、アクリルアミド類、非アルキル置換アクリルアミド類および環状アミド類から選択される別のビニルモノマーとの共重合体を含むヘアケア組成物について記載されている。環状アミドの具体例には、N-ビニルピロリドンがある。ビニルモノマー類の別の例には、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、メタクリル酸ジメチルアミノエチルまたはメタクリル酸ジメチルアミノプロピルなどの2級、3級および4級アミン類がある。
40

【0007】

DE 19640363には、N-ビニルホルムアミドおよび4級化N-ビニルイミダゾールの共重合体、ならびにそれらの化粧品での使用について記載されている。

[0 0 0 8]

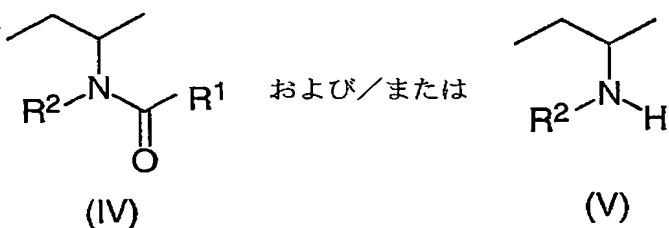
D E 1 9 9 0 7 5 8 7 . 5 には、ポリエーテル含有化合物および適宜に 1 以上の共重合体可能モノマー存在下での少なくとも 1 種類のビニルエステルのフリーラジカル重合、およびそれに続くヘア化粧品製剤中でのエステル官能基の少なくとも部分的なケン化によって得られるポリマーの使用について記載されている。共重合可能なモノマーは、特にビニルホルムアミドである。

[0 0 0 9]

DE-A 1-4409903には、N-ビニル単位を有するグラフトポリマー、その製造方法およびその使用について記載されている。ここで、各場合少なくとも5重量%の下式の単位を有するポリマーであるグラフトベースにモノエチレン不飽和モノマーをグラフトする。

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

【化 7】



式中、 R^1 、 $R^2 = H$ または $C_1 \sim C_6$ - アルキルである。好適なモノエチレン不飽和モノマーは、重合が遊離型または塩型のアミン基によって阻害されない全てエチレン不飽和のモノマーであり、それには例えばモノエチレン不飽和のモノおよびジカルボン酸類、それらの塩類および $C_1 \sim C_{30}$ アルコールとのエステル類などがある。化粧品製剤中の有効成分としてのこれらグラフト共重合体の好適性については言及されていない。

[0 0 1 1]

WO 96/34903には、N-ビニル単位を有するグラフトポリマー、それらの製造方法ならびにそれらの使用について記載されている。ここでは、モノエチレン不飽和モノマーを、少なくとも3単位のC₂～C₄アルキレンオキサイドおよび／またはポリテトラヒドロフランを含むポリマーであるグラフトベースにグラフトし、少なくとも部分的にケン化している。化粧品製剤の有効成分として、そのグラフト共重合体が好適であることについては言及されていない。30

[0 0 1 2]

U S - A - 5 3 3 4 2 8 7 には、各場合において单糖類、オリゴ糖類、多糖類またはそれらの誘導体の存在下でのN-ビニルカルボキサミド類、好ましくはN-ビニルホルムアミドおよび適宜に他のモノマーのフリーラジカル開始重合と、適宜に共重合N-ビニルカルボキサミド基の加水分解によるビニルアミン単位の形成によって得ることができるグラフトポリマーが開示されている。化粧品製剤の有効成分として、そのグラフト共重合体が好適であることについては言及されていない。

[0 0 1 3]

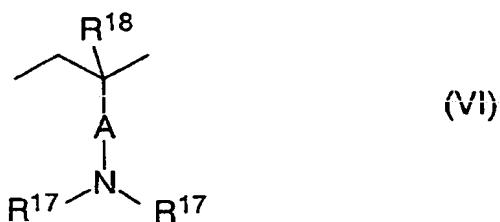
WO 98 25981では、例えばスチレンなどの疎水性モノマーを、式(IV)および/または(V)の構造要素を有するポリマーにグラフトすることで両親媒性グラフトポリマーを合成している。得られるグラフトポリマーを、特に化粧品製剤での添加剤として用いられる。

[0 0 1 4]

D E - A 1 - 1 9 6 4 0 3 6 3 では、化粧品製剤の有効成分としての水溶性共重合体の使用が特許請求されている。特徴的な構造要素として、その共重合体は下式 (V I) の単位を有する。

[0 0 1 5]

【化8】



式中、Aは化学結合またはアルキレン基であり；R¹⁷基は互いに独立に、H、アルキル、シクロアルキル、アリールまたはアラルキルであり；R¹⁸はH、アルキルまたはアラルキルである。

【0016】

モノアルデヒド変性ビニルアミンポリマーを含むボディケアクリームがU.S.5,270,379に開示されている。

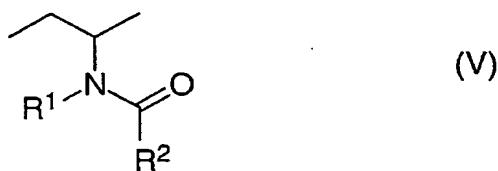
【0017】

ヘアセット剤として使用され、下式のN-ビニルアミンモノマーから構築された共重合体がD.E.1,495,692に開示されている。

【0018】

【化9】

20



式中、R¹およびR²はHまたはC₁～C₅アルキルであり；コモノマーは、ビニルエーテル類、ビニルラクタム類、ビニルハライド類、一塩基飽和カルボン酸類のビニルエステル類、（メタ）アクリル酸エステル類、アミド類およびニトリル類、ならびにマレイン酸のエステル類、無水物およびイミド類から選択される。

【0019】

U.S.4,713,236には、ビニルアミン単位を含むポリマーをベースとするヘアコンディショナーが記載されている。ここで特に言及すべきことは、ポリビニルアミンおよびその塩、例えばポリ（α-アミノアクリル酸）などのα-置換ポリビニルアミン類、ならびにビニルアミン以外の、共重合した形でのビニルアルコール、アクリル酸、アクリルアミド、無水マレイン酸物、スルホン酸ビニルおよび2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのコモノマーを含む共重合体から構成されるものである。

【0020】

40

発明の開示

本発明の目的は、化粧品用途に非常に適しており、例えばヘア化粧品の分野において、良好な感触などの使用に関連した良好な性質とともに、良好なコンディショニング作用および良好なセット作用を有するポリマーを見いだすことにある。

【0021】

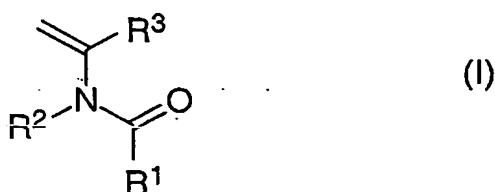
本発明者らは、この目的は、以下の発明によって達成されることを見出した。

【0022】

a) 少なくとも1種類の下式（I）の開環N-ビニルアミド化合物：

【化10】

50



(式中、R¹、R²、R³=HまたはC₁～C₆アルキルである）、および
b) 適宜に1以上の別の共重合可能モノマー

をポリマーグラフトベースc)にフリーラジカルグラフト共重合することで得られる親水10性グラフト共重合体の化粧品用途における使用。

【0023】

本発明で使用されるポリマーの製造においては、ポリマーグラフトベースc)へのグラフトを重合時に行って、ポリマーに有利な特性を与えることが可能である。しかしながら、グラフト以外の機構も想到される。

【0024】

グラフトの程度に応じて、本発明で使用されるポリマーは、純粋なグラフトポリマー、ならびに上記のグラフトポリマーと未グラフト化合物c)、モノマーa)およびb)の単独重合体もしくは共重合体との混合物をも意味するものと理解される。

【0025】

水溶性ポリマーは、本明細書において、20℃において少なくとも1g/1の量で水に溶解するポリマーを意味するものと理解すべきである。水分散性ポリマーは、本明細書においては、搅拌時に断片化して分散性粒子となるポリマーを意味するものと理解すべきである。

20

【0026】

本発明で使用されるポリマーの製造においては、例えば、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-ビニル-N-エチルアセトアミド、N-ビニルプロピオニアミド、N-ビニル-N-メチルプロピオニアミドおよびN-ビニルブチルアミドなどのモノマーを、式(I)の開環N-ビニルアミド化合物として用いることができる。このモノマー群から30は、N-ビニルホルムアミドを用いることが好ましい。

【0027】

当然のことながら、例えばN-ビニルホルムアミドおよびN-ビニルアセトアミドの混合物のような群a)からの個々のモノマーの混合物を共重合させることも可能である。

【0028】

ポリマーグラフトベースc)は好ましくは、

c 1) ポリエーテル含有化合物、

c 2) 共重合体の形で、少なくとも5重量%のビニルピロリドン単位を含むポリマー、

c 3) 少なくとも50重量%のビニルアルコール単位を含むポリマー、

c 4) 糖構造を有する天然物質

から選択する。

40

【0029】

使用可能なポリエーテル含有化合物c 1)は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドおよびその他のアルキレンオキサイドを基本とするポリアルキレンオキサイド、あるいはポリグリセリンである。モノマー構成ブロックの性質に応じて、そのポリマーは-(CH₂)₂-O-、-(CH₂)₃-O-、-(CH₂)₄-O-、-CH₂-CH(R⁹)-O-、-CH₂-CHOR¹⁰-CH₂-O-という構造単位を有する。

【0030】

式中、

50

R^9 は $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであり；

R^{10} は水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $R^9 - C(=O) -$ 、 $R^9 - NH - C(=O) -$ である。

【 0 0 3 1 】

この構造単位は、単独重合体あるいはランダム共重合体およびブロック共重合体であることができる。

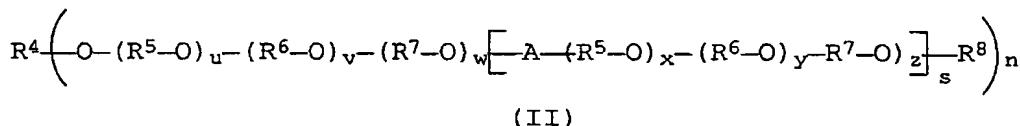
【 0 0 3 2 】

ポリエーテル (c 1) としては、分子量 > 300 を有する下式 I I のポリマーを用いることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

10

【 化 1 1 】



式中、変数は互いに独立に以下の意味を有する。

【 0 0 3 4 】

R^4 は、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $R^9 - C(=O) -$ 、 $R^9 - NH - C(=O) -$ 、ポリアルコール基であり；

20

R^8 は水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $R^9 - C(=O) -$ 、 $R^9 - NH - C(=O) -$ であり；

$R^5 \sim R^7$ は $- (CH_2)_2 -$ 、 $- (CH_2)_3 -$ 、 $- (CH_2)_4 -$ 、 $- CH_2 - CH$ $(R^9) -$ 、 $- CH_2 - CHO R^{10} - CH_2 -$ であり；

R^9 は $C_1 \sim C_{24}$ アルキルであり；

R^{10} は水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 $R^9 - C(=O) -$ 、 $R^9 - NH - C(=O) -$ であり；

A は $- C(=O) - O$ 、 $- C(=O) - B - C(=O) - O$ 、 $- C(=O) - NH - B - NH - C(=O) - O$ であり；

30

B は、置換されていても良い、 $- (CH_2)_n -$ 、アリーレンであり；

n は 1 ~ 1000 であり；

s は 0 ~ 1000 であり；

t は 1 ~ 12 であり；

u は 1 ~ 5000 であり；

v は 0 ~ 5000 であり；

w は 0 ~ 5000 であり；

x は 0 ~ 5000 であり；

y は 0 ~ 5000 であり；

z は 0 ~ 5000 である。

40

【 0 0 3 5 】

ポリアルキレンオキサイドに基づいて製造されるポリエーテルの末端 1 級水酸基およびポリグリセリンの 2 級 OH 基は、この点で、未保護の遊離型で存在することができるか、あるいは鎖長 $C_1 \sim C_{24}$ のアルコールでエーテル化されていても良く、あるいは鎖長 $C_1 \sim C_{24}$ のカルボン酸でエステル化されていても良く、あるいはイソシアネートと反応してウレタン類を与えるものであっても良い。

【 0 0 3 6 】

R^4 および $R^8 \sim R^{10}$ として示されるアルキル基は、分岐または未分岐の $C_1 \sim C_{24}$ アルキル鎖であり、好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、1-メチルエチル、n-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、n-ペン

50

チル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペントадецил、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシルまたはn-エイコシ¹⁰ルである。

【0037】

上記アルキル基の好ましい代表例には、分岐もしくは未分岐のC₁～C₁₂アルキル鎖、特に好ましくはC₁～C₆アルキル鎖を挙げることができる。

【0038】

ポリエーテルの分子量は、少なくとも300（数平均による）であり、好ましくは300～100000の範囲、特に好ましくは500～50000の範囲、さらに特に好ましくは800～40000の範囲である。

【0039】

エチレンオキサイドの単独重合体またはエチレンオキサイド含有量が40～99重量%である共重合体を用いるのが有利である。そこで好適に使用されるエチレンオキサイドポリマーについては、共重合エチレンオキサイドの含有量は40～100モル%である。これらの共重合体に好適なコモノマーは、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドおよび／またはイソブチレンオキサイドである。好適な例としては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの共重合体、エチレンオキサイドおよびブチレンオキサイドの共重合体、ならびにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドおよび少なくとも1種類のブチレンオキサイドの共重合体がある。その共重合体のエチレンオキサイド含有量は好ましくは40～99モル%であり；プロピレンオキサイド含有量は1～60モル%であり、共重合体中のブチレンオキサイドの含有量は1～30モル%である。直鎖の単独重合体や共重合体だけでなく、ポリエーテル含有化合物b)として分岐の単独重合体または共重合体²⁰を用いることも可能である。³⁰

【0040】

分岐ポリマーは例えば、ペニタエリスリトール、グリセリンなどのポリアルコール基に、あるいはD-ソルビトールおよびD-マニトールなどの糖アルコール類にエチレンオキサイドおよび適宜にプロピレンオキサイドおよび／またはブチレンオキサイドを加えることで製造することができるだけでなく、セルロースおよびデンプンなどの多糖類に加えても製造することができる。ポリマー中では、アルキレンオキサイド単位はランダムに分布していくてもよいし、あるいはブロックの形であってもよい。

【0041】

しかしながら、ポリエーテル含有化合物として、例えばEP-A-0743962に記載⁴⁰のように、モル質量が1500～25000であるポリアルキレンオキサイドならびにシウ酸、コハク酸、アジピン酸およびテレフタル酸などの脂肪族または芳香族ジカルボン酸のポリエステル類を用いることも可能である。さらに、ポリアルキレンオキサイドとホスゲンまたは例えば炭酸ジフェニルなどの炭酸エステルとの反応によるポリカーボネート類、ならびにポリアルキレンオキサイドと脂肪族および芳香族ジイソシアネートとの反応によるポリウレタン類を用いることも可能である。

【0042】

特に好ましいポリエーテルc1)は、平均分子量が300～100000（数平均による）である式I I のポリマーであって、その式中の変数が互いに独立に、下記の意味を有するものである。

【0043】

R^4 は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $R^9-C(=O)-$ 、 $R^9-NH-C(=O)-$ 、ポリアルコール基であり；

R^8 は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $R^9-C(=O)-$ 、 $R^9-NH-C(=O)-$ であり；

$R^5 \sim R^7$ は $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH-$
(R^9) $-$ 、 $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$ であり；

R^9 は $C_1 \sim C_{12}$ アルキルであり；

R^{10} は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $R^9-C(=O)-$ 、 $R^9-NH-C(=O)-$ であり；

n は1～8であり；

s は0であり；

u は2～2000であり；

v は0～2000であり；

w は0～2000である。

10

【0044】

非常に好ましいポリエーテル(c1)は、平均分子量が500～50000(数平均による)である式IIのポリマーであって、式中の変数は互いに独立に以下の意味を有する。

【0045】

R^4 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $R^9-C(=O)-$ 、 $R^9-NH-C(=O)-$ であり；

20

R^8 は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $R^9-C(=O)-$ 、 $R^9-NH-C(=O)-$ であり；

$R^5 \sim R^7$ は $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH-$
(R^9) $-$ 、 $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$ であり；

R^9 は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり；

R^{10} は水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $R^9-C(=O)-$ 、 $R^9-NH-C(=O)-$ であり；

n は1であり；

s は0であり；

30

u は5～500であり；

v は0～500であり；

w は0～500である。

【0046】

しかしながら、使用されるポリエーテルは、シリコーン誘導体であってもよい。好適なシリコーン誘導体は、INC1名ジメチコン(dimethicone)コポリオール類で知られる化合物または例えば商品名アビル(Abil(登録商標))；T.Goldschmidt)、アルカシル(Alkasil(登録商標))；Rhône-Poulenc)、シリコーンポリオールコポリマー(登録商標；Genesee)、ベルシル(Bellsil(登録商標))；Wacker)、シルウェット(Silwett(登録商標))；Wittco, Greenwich, CT, USA)またはダウコーニング(Dow Corning)で入手可能なもののシリコーン系界面活性剤がある。それには、CAS番号64365-23-7；68937154-2；68938154-5；68937-55-3を有する化合物などがある。

【0047】

シリコーン類は通常、感触を改善するためにヘア化粧品で使用される。従って、本発明にかかるポリマーで、ポリエーテル(c1)としてポリエーテル含有シリコーン誘導体を使用すると、毛髪の感触をさらに改善することができる。

【0048】

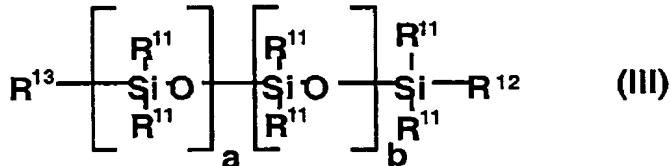
そのようなポリエーテル含有シリコーン誘導体の好ましい代表例は、下記の構造要素を有

50

するものである。

【0049】

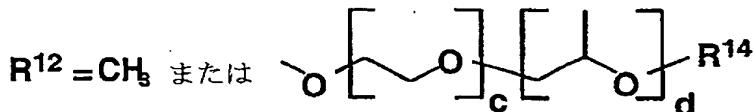
【化12】



10

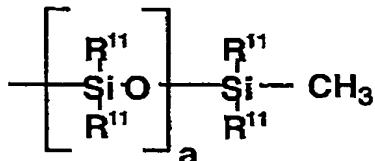
式中、

【化13】

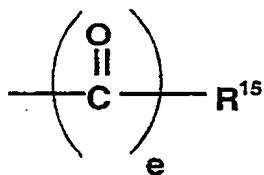


$R^{13} = CH_3$ or R^{12}

$R^{14} = H, CH_3,$



20

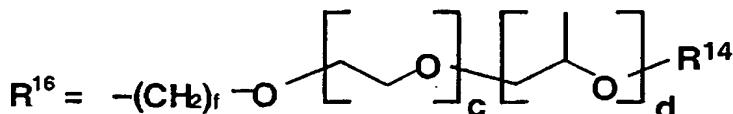


であり；

R^{15} は、アミノ基、カルボン酸基またはスルホネート基を有することができ、あるいは $e = 0$ の場合には無機酸のアニオンでもある $C_1 \sim C_{40}$ 有機基であり；

基 R^{11} は同一でも異なっていても良く；炭素原子数 $1 \sim 20$ の脂肪族炭化水素の基から誘導されているか、炭素原子数 $3 \sim 20$ の環状脂肪族炭化水素であるか、芳香族性を有するか、あるいは R^{12} と同一であり；

【化14】



40

であり；

ただし、 R^{11} 、 R^{12} または R^{13} の基のうちの少なくとも一つは、上記の定義によるポリアルキレンーオキサイド含有基であり；

f は $1 \sim 6$ の整数であり；

a および b は、ポリシロキサンブロックの分子量が $300 \sim 30000$ となるような整数であり；

c および d は $0 \sim 50$ の整数であることができ；ただし、c および d の合計は 0 より大き 50

く、eは0または1である。

【0050】

好ましい基R¹²およびR¹⁶は、c+dの合計が5~30のものである。

【0051】

R¹¹基は好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペニチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルおよびオクタデシル、シクロ脂肪族基（具体的にはシクロヘキシル）、芳香族基（具体的にはフェニルまたはナフチル）、ベンジルもしくはフェニルエチルおよびトリルそしてキシリルなどの混合芳香族-脂肪族基ならびにR¹⁶という群から選択される。

【0052】

特に好適な基R¹⁴は、R¹⁴=-(CO)-。-R¹⁵の場合に、R¹⁵が炭素原子数10~40であり、NH₂、COOH、SO₃Hなどの別の無機基を有することができる所望のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基であるものである。

【0053】

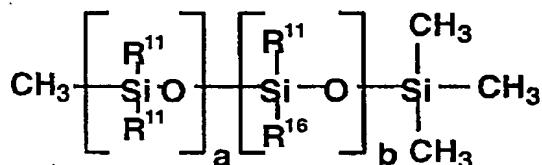
好ましい無機基R¹⁵は、e=0の場合、ホスフェートおよびサルフェートである。

【0054】

特に好ましいポリエーテル含有シリコーン誘導体は、下記構造のものである。

【0055】

【化15】



10

20

さらに、例えば、ポリアルキレンオキサイド（メタ）アクリレート類、ポリアルキレンオキサイドビニルエーテル類、ポリアルキレンオキサイド（メタ）アクリルアミド類、ポリアルキレンオキサイドアリルアミド類またはポリアルキレンオキサイドビニルアミド類などのポリアルキレン-オキサイド含有エチレン不飽和モノマーの単独重合体または共重合体も、ポリエーテル（c1）として使用可能である。当然のことながら、そのようなモノマーと他のエチレン不飽和モノマーとの共重合体を用いることも可能である。

【0056】

しかしながら、ポリエーテル含有化合物c1）として、ポリエチレンイミンとアルキレンオキサイドの反応生成物を用いることも可能である。この場合、使用されるアルキレンオキサイドは、好ましくはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドおよびそれらの混合物、特に好ましくはエチレンオキサイドである。使用可能なポリエチレンイミンは、数平均分子量が300~20000、好ましくは500~10000、非常に好ましくは500~5000のポリマーである。使用されるアルキレンオキサイドとポリエチレンイミンの間の重量比は、100:1~0.1:1の範囲、好ましくは50:1~0.5:1の範囲、非常に好ましくは20:1~0.5:1の範囲である。

【0057】

しかしながらグラフトベーとしては、少なくとも5重量%のビニルピロリドン単位を含むポリマーc2）を用いることもできる。好ましくは、グラフトベースとして使用されるこれらのポリマーは、少なくとも10重量%、非常に好ましくは少なくとも30重量%の割合でビニルピロリドンを含む。

【0058】

グラフトベース（c2）の合成におけるビニルピロリドンのコモノマーとして好適なものには、例えばN-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-ビニル-4-メチルイミダゾール、3-メチル-1-ビニルイミ50

ダゾリウムクロライド、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメチルサルフェート、ジアリルアンモニウムクロライド、スチレン、アルキルスチレン類がある。

【 0 0 5 9 】

グラフトベース c 2) の製造に好適な別のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸などのモノエチレン不飽和 C₃～C₆カルボン酸類、ならびにアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシイソブチル、メタクリル酸ヒドロキシイソブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、無水マレイン酸およびそのモノエステル、(メタ)アクリル酸アルキレングリコール、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルのようなそれらのエステル類、アミド類およびニトリル類；メチル、エチル、ブチルまたはドデシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルのような(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキルおよびジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドなどのカチオン性モノマー；最後に言及したモノマーとカルボン酸もしくは無機酸との塩；ならびに 4 級化生成物がある。

【 0 0 6 0 】

グラフトベースとしては、例えば、重合条件下でフリーラジカルを形成する化合物を用いて、溶液重合、沈殿重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の方法によって製造される。重合温度は、通常は 30～200℃ の範囲であり、好ましくは 40～110℃ の範囲である。好適な開始剤は例えば、アゾ化合物および過酸化化合物、ならびに過酸化水素と例えば亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムおよびヒドラジンなどの還元作用を有する化合物との組み合わせなどの従来のレドックス開始剤系がある。これらの系はさらに、少量の重金属塩を含むこともできる。

【 0 0 6 1 】

前記の単独重合体および共重合体(グラフトベース C 2)は、少なくとも 7、好ましくは 10～250 の K 値を有する。しかしながらこれらのポリマーは、300 以下の K 値を有することができる。その K 値は、フィケンチャーの報告(H. F i k e n t s c h e r, Cellulose-Chemie, Volume 13, 58-64 and 71-74 (1932))に記載の方法に従って、K 値範囲に応じて 0.1%～5% の範囲の濃度を有する 25℃ の水溶液で測定する。

【 0 0 6 2 】

しかしながら、グラフトベースとしては、少なくとも 50 重量% のビニルアルコール単位を有するポリマー c 3) を用いることも可能である。好ましくはそのポリマーは、少なくとも 70 重量%、非常に好ましくは 80 重量% のポリビニルアルコール単位を有する。そのようなポリマーは通常、ビニルエステルを重合させ、次に少なくとも部分的アルコール分解、アミノ分解または加水分解を行うことで製造される。好ましいものとしては、直鎖および分岐の C₁～C₁₂カルボン酸類のビニルエステルがあり、特に好ましいものは酢酸ビニルである。そのビニルエステル類は当然のことながら、混合物で使用することもできる。

【 0 0 6 3 】

グラフトベース(c 3)の合成におけるビニルエステルのコモノマーとして好適なものとしては、例えば、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-ビニル-4-メチルイミダゾール、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムイミダゾリウムクロライド、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメチルサルフェート、ジアリルアンモニウムクロライド、スチレン、アルキルスチレン類がある。

【 0 0 6 4 】

グラフトベース c 3) の製造に好適な別のモノマーには例えば、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸などのモノエチレン不飽和 C₃～C₆カルボン酸類、ならびにアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシソブチル、メタクリル酸ヒドロキシソブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、無水マレイン酸およびそのモノエステル、(メタ)アクリル酸アルキレングリコール、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルのようなそれらのエステル類、アミド類およびニトリル類；メチル、エチル、ブチルもしくはドデシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルのような(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキルおよびジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドなどのカチオン性モノマー；最後に言及したモノマーとカルボン酸もしくは無機酸との塩；ならびに 4 級化生成物がある。

【 0 0 6 5 】

好ましくはグラフトベース c 3) は、酢酸ビニルの単独重合とそれに続く部分的加水分解、アルコール分解またはアミノ分解によって製造されるポリマーである。

20

【 0 0 6 6 】

グラフトベース c 3) は例えば、重合条件下でフリーラジカルを形成する化合物を用いて、溶液重合、沈殿重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の方法によって製造される。重合温度は、通常は 30～200℃ の範囲であり、好ましくは 40～110℃ の範囲である。好適な開始剤は例えば、アゾ化合物および過酸化化合物、ならびに過酸化水素と例えば亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウムおよびヒドラジンなどの還元作用を有する化合物との組み合わせのような従来のレドックス開始剤系がある。これらの系はさらに、少量の重金属塩を含でいてもよい。

【 0 0 6 7 】

グラフトベース c 3) を製造する場合、原料モノマーおよび適宜に用いる別のモノマーのエステル基を、加水分解、アルコール分解またはアミノ分解によって、重合後にすくなくとも部分的に開裂させる。この工程段階を、以下においてケン化と称する。ケン化は、それ自体公知の方法で、塩基または酸を加えることで、好ましくは水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムの水および/またはアルコール溶液を加えることで行う。特に好ましいものは、メタノール性水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム溶液の使用である。ケン化は、10～80℃ の範囲、好ましくは 20～60℃ の範囲の温度で行う。ケン化の程度は、使用される塩基または酸の量、ケン化温度、ケン化時間および溶液の水分含有量によって決まる。

【 0 0 6 8 】

特に好ましいグラフトベース c 3) は、酢酸ビニルの単独重合とそれに続く少なくとも部分的なケン化によって製造されるポリマーである。ポリビニルアルコール単位を含むそのようなポリマーは、モウイオール (Mowiol (登録商標)) の名称で市販されている。しかしながら、グラフトベースとしては、糖構造を有する天然物質 c 4) を用いることも可能である。そのような天然物質には例えば、植物または動物由来の糖類あるいは微生物による代謝によって形成される生成物およびその分解生成物がある。好適なグラフトベース c 4) は例えば、オリゴ糖類；多糖類；酸化的、酵素的もしくは加水分解的に分解された多糖類；酸化加水分解的もしくは酸化酵素的に分解された多糖類；化学修飾されたオリゴ糖もしくは多糖類；ならびにそれらの混合物である。

【 0 0 6 9 】

好ましい生成物は、U.S. 3,342,877 の第 4 欄 20 行～第 5 欄 45 行に挙げられた化合

50

物がある。

【0070】

別の使用可能な好ましいエチレン不飽和コモノマー（b）は、下式で示される。

【0071】

【化16】



式中、

10

Xは $-OH$ 、 $-OM$ 、 $-OR^{21}$ 、 NH_2 、 $-NHR^{21}$ 、 $N(R^{21})_2$ という基の群から選択され；

Mは Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Zn^{++} 、 NH_4^+ 、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウムおよびテトラアルキルアンモニウムからなる群より選択されるカチオンであり；

R^{21} 基は同一でも異なっていても良く、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖もしくは分岐のアルキル基、N、N-ジメチルアミノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、ヒドロキシプロピル、メトキシプロピルまたはエトキシプロピルからなる群より選択され；

R^{20} および R^{19} は互いに独立に、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_8$ の直鎖もしくは分岐のアルキル鎖、メトキシ、エトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエトキシおよび2-エトキシエチルからなる群より選択される。

【0072】

好適なモノマー（b）の代表例としては、例えば、アクリル酸もしくはメタクリル酸ならびにそれらの塩、エステル類およびアミド類などがあるが、これらに限定されるものではない。その塩は、所望の無毒性の金属、アンモニウムまたは置換アンモニウム対イオンから誘導することができる。

【0073】

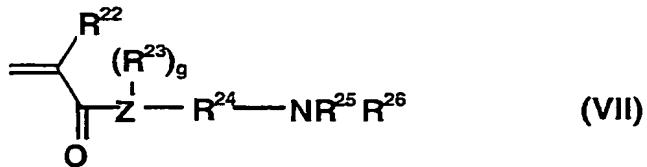
そのエステル類は、 $C_1 \sim C_{10}$ 直鎖アルコール、 $C_3 \sim C_{10}$ 分岐アルコールまたは $C_3 \sim C_{10}$ 炭素環アルコールから；エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンおよび1、2、6-ヘキサントリオールなどの2～約8個の水酸基を有する多官能性アルコールから；アミノアルコール類から；あるいはメトキシエタノールおよびエトキシエタノール、（アルキル）ポリエチレングリコール類、（アルキル）ポリプロピレングリコール類またはエトキシ化脂肪族アルコール類（例えば、1～200個のエチレンオキサイド単位と反応した $C_{12} \sim C_{24}$ 脂肪族アルコール類）などのアルコールエーテル類から誘導することができる。

【0074】

アクリル酸およびメタクリル酸N、N-ジアルキルアミノアルキルならびに下式（VII）のN-ジアルキルアミノアルキルアクリルーおよびメタクリルアミドも好適である。

【0075】

【化17】



$R^{22} = H$ 、炭素原子数1～8のアルキル；

$R^{23} = H$ 、メチル；

40

50

R^{24} = アルキルによって置換されても良い炭素原子数 1 ~ 24 のアルキレン；

R^{25} 、 R^{26} = $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基；

$Z = g$ が 1 の場合に窒素または g が 0 の場合酸素である。

【0076】

このアミドは、未置換、N-アルキルーもしくはN-アルキルアミノーモノ置換またはN-, N-ジアルキル置換もしくはN-, N-ジアルキルアミノージ置換であることができ、前記アルキル基もしくはアルキルアミノ基は、 $C_1 \sim C_{40}$ 直鎖、 $C_3 \sim C_{40}$ 分岐または $C_3 \sim C_{40}$ 炭素環単位から誘導される。さらに、前記アルキルアミノ基は4級化されていても良い。

【0077】

好ましい式VIIIのコモノマーは、(メタ)アクリル酸N-, N-ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N-, N-ジエチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N-, N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N-, N-ジエチルアミノエチル、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミドおよびN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミドである。

【0078】

同様に使用することができるコモノマー(b)は、置換アルリル酸ならびにその塩、エステルおよびアミドであり、その炭素原子上の置換基はアクリル酸の2位もしくは3位にあり、互いに独立に $C_1 \sim C_4$ アルキル、-CN、COOHからなる群から選択され、特に好ましくはメタクリル酸、エタクリル酸および3-シアノアクリル酸である。これらの置換アクリル酸の前記塩、エステルおよびアミドは、アクリル酸の塩、エステルおよびアミドについて前述したように選択することができる。

【0079】

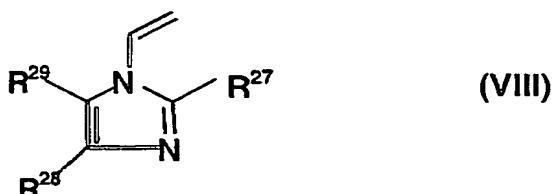
他の好適なコモノマー(b)は、 $C_1 \sim C_{40}$ 直鎖、 $C_3 \sim C_{40}$ 分岐または $C_3 \sim C_4$ 炭素環カルボン酸のアリルエステル類、ビニルもしくはアリルハライド、好ましくは塩化ビニルおよび塩化アリル、ビニルエーテル類、好ましくはメチル、エチル、ブチルもしくはドデシルビニルエーテル、ビニルラクタム類、好ましくはビニルピロリドンおよびビニルカプロラクタム、ビニルもしくはアリル置換複素環化合物、好ましくはビニルピリジン、ビニルオキサゾリンおよびアリルピリジンである。

【0080】

下式VIIIのN-ビニルイミダゾール類も好適であり、この式中 $R^{27} \sim R^{29}$ は互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキルまたはフェニルである。

【0081】

【化18】



別の好適なコモノマー(b)は、下式(I X)のジアリルアミン類である。

【0082】

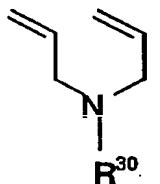
【化19】

10

20

30

40



式中、R³⁰=C₁~C₂₄アルキルである。

【0083】

別の好適なコモノマー(b)は、塩化ビニリデン；ならびに少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素、好ましくはスチレン、α-メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、ビニルトルエンおよびこれらモノマーの混合物である。 10

【0084】

特に好適なコモノマー(b)は、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、エタクリル酸メチル、エタクリル酸エチル、エタクリル酸n-ブチル、エタクリル酸イソブチル、エタクリル酸t-ブチル、エタクリル酸2-エチルヘキシル、エタクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、エタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、エタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、エタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、モノアクリル酸グリセリル、モノメタクリル酸グリセリル、(メタ)アクリル酸ポリアルキレングリコール、例えばアクリルアミドプロパンスルホン酸などの不飽和スルホン酸類； 20

アクリルアミド、メタクリルアミド、エタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ドデシルメタクリルアミド、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルビニルイミダゾール、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノブチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジエチルアミノブチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノヘキシル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノオクチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノドデシル、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)ブチル]メタクリルアミド、N-[8-(ジメチルアミノ)オクチル]メタクリルアミド、N-[12-(ジメチルアミノ)ドデシル]メタクリルアミド、N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]アクリルアミド； 40

マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸およびそのモノエステル類、クロトン酸、イタコン酸、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ビニルエーテル類(例えば：メチル、エチル、ブチルまたはドデシルビニルエーテル)、メチルビニルケトン、マレイミド、ビ 50

ニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルフラン、スチレン、スチレンスルホネート、アリルアルコールおよびそれらの混合物である。

【0085】

これらのうち、特に好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸およびそのモノエステル類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、N-t-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸アルキレングリコール、スチレン、例えばアクリルアミドプロパンスルホン酸などの不飽和スルホン酸、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニルエーテル類(例:メチル、エチル、ブチルまたはドデシルビニルエーテル)、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、メタクリル酸N,N-ジメチルアミノメチルおよびN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド; 3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムクロライド、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメチルサルフェート、メタクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、塩化メチル、硫酸メチルもしくは硫酸ジエチルで4級化したN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミドである。

【0086】

20

塩基性窒素原子を有するモノマーは、以下のように4級化することができる。

【0087】

アミン類の4級化に好適なものとしては、例えば塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化エチル、臭化エチル、塩化プロピル、塩化ヘキシル、塩化ドデシル、塩化ラウリルのようなアルキル基における炭素原子数が1~24であるハロゲン化アルキル、ならびにハロゲン化ベンジル、特に塩化ベンジルおよび臭化ベンジルがある。他の好適な4級化剤には、硫酸ジアルキル、特に硫酸ジメチルまたは硫酸ジエチルがある。塩基性アミンの4級化は、酸存在下でエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを用いても行うことができる。好ましい4級化剤には、塩化メチル、硫酸ジメチルまたは硫酸ジエチルがある。

30

【0088】

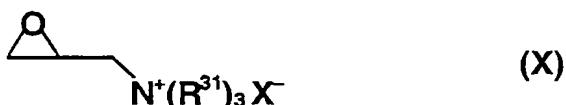
4級化は、重合前または重合後に行うことができる。

【0089】

さらに、例えばアクリル酸またはメタクリル酸などの不飽和酸の下式(X)の4級化エピクロルヒドリン($R^{31} = C_1 \sim C_{10}$ アルキル)との反応生成物を用いることが可能である。

【0090】

【化20】



40

その例としては、

(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドおよび

(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロライドがある。

【0091】

50

塩基性モノマーは、例えば、硫酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸または硝酸などの鉱酸によって、あるいは例えばギ酸、酢酸、乳酸またはクエン酸などの有機酸によってそれを中和することによって陽イオン化することができる。

【0092】

上記コモノマー以外に、コモノマー(b)として、例えば1以上のフリーラジカル重合可能な基を有するシリコーン含有マクロモノマーまたは例えばEP408311に記載のようなアルキルオキサゾリンマクロモノマーなどの「マクロモノマー」を用いることが可能である。

【0093】

さらに、例えばEP558423に記載のようなフッ素含有モノマー、架橋作用を有する化合物または分子量を調節する化合物を、組み合わせてまたは単独で用いることができる。

【0094】

使用可能な調節剤には、例えば硫黄化合物(例:メルカプトエタノール、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸またはドデシルメルカプタン)、ならびにトリブロモクロロメタンおよび得られるポリマーの分子量に対して調節効果を有する他の化合物など、当業者には公知である従来の化合物がある。

【0095】

場合により、チオール基を有するシリコーン化合物を用いることも可能である。好ましくは、シリコーンを含まない調節剤を用いる。

20

【0096】

使用可能な架橋性モノマーは、アクリル酸もしくはメタクリル酸などのエチレン不飽和カルボン酸と多価アルコールのエステル類、例えばビニルエーテル類もしくはアリルエーテル類などの少なくとも2価アルコールのエーテル類のような少なくとも2個のエチレン不飽和二重結合を有する化合物である。

【0097】

親アルコールの例としては、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ブト-2-エン-1,4-ジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、2,5-ジメチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシプロピル)フェニル]プロパン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、3-チオペンタン-1,5-ジオールなどの2価アルコール類ならびに分子量がそれぞれ200~10000であるポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類およびポリテトラヒドロフラン類がある。エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの単独重合体は別として、エチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドのブロック共重合体あるいはエチレンオキサイド基およびプロピレンオキサイド基が組み込まれた共重合体を用いることも可能である。2個より多いOH基を有する親アルコールの例としては、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、1,2,5-ペンタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、トリエトキシシアヌル酸、ソルビタン、ショ糖、グルコース、マンノースなどの糖類がある。当然のことながら、エチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドとの反応後の、それぞれ相当するエトキシレートまたはプロポキシレートとしての多価アルコールを用いることも可能である。その多価アルコールを、エピクロルヒドリンとの反応によって、最初に

50

相当するグリシジルエーテルに変換することもできる。

【 0 0 9 8 】

別の好適な架橋剤は、ビニルエステル類あるいは1価の不飽和アルコールのエチレン不飽和C₃～C₆カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸とのエステル類である。

【 0 0 9 9 】

そのようなアルコールの例としては、アリルアルコール、1-ブテン-3-オール、5-ヘキセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、9-デセン-1-オール、ジシクロペニテニルアルコール、10-ウンデセン-1-オール、シンナミルアルコール、シトロネロール、クロチルアルコールまたはシス-9-オクタデセン-1-オールがある。しかしながら、例えばマロン酸、酒石酸、トリメリト酸、フタル酸、テレフタル酸、クエン酸またはコハク酸などの多価カルボン酸で1価不飽和アルコールをエステル化することも可能である。

【 0 1 0 0 】

別の好適な架橋剤には、不飽和カルボン酸と上記多価アルコールとのエステル、例えばオレイン酸、クロトン酸、コハク酸または10-ウンデセン酸のエステルがある。

【 0 1 0 1 】

ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、トリビニルシクロヘキサンまたは分子量200～2000のポリブタジエンなど、脂肪族炭化水素の場合には共役している必要はない少なくとも2個の二重結合を有する直鎖もしくは分岐、直鎖もしくは環状の脂肪族もしくは芳香族炭化水素も好適である。

【 0 1 0 2 】

例えば、アクリル酸およびメタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸と例えば、1,2-ジアミノメタン、1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,12-ドデカンジアミン、ピペラジン、ジエチレントリアミンまたはイソホロンジアミンなどの少なくとも2官能性アミンのN-アリルアミンのアミドも好適である。アリルアミンとアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸または上記のような少なくとも2価のカルボン酸のアミドも好適である。

30

【 0 1 0 3 】

別の好適な架橋剤は、トリアリルアミンまたはトリアリルメチルアンモニウムクロライドもしくはトリアリルメチルアンモニウムメチルサルフェートなどに対応するアンモニウム塩である。

【 0 1 0 4 】

例えば尿素、エチレン尿素または酒石酸アミドなどの尿素誘導体、少なくとも2官能性のアミド類、シアヌレート類またはウレタン類のN-ビニル化合物、例えばN,N'-ジビニルエチレン尿素またはN,N'-ジビニルプロピレン尿素を用いることも可能である。

【 0 1 0 5 】

別の好適な架橋剤には、ジビニルジオキサン、テトラアリルシランまたはテトラビニルシリランがある。

【 0 1 0 6 】

特に好ましい架橋剤は例えば、メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン、トリアリルアミンおよびトリアリルアンモニウム塩、ジビニルイミダゾール、N,N'-ジビニルエチレン尿素、多価アルコールとアクリル酸もしくはメタクリル酸の反応生成物、ポリアルキレンオキサイドまたはエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドおよび/またはエピクロルヒドリンと反応させた多価アルコールのメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル類、ならびに例えば1,2-エタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタンおよびショ糖、グルコース、マンノースなどの糖類のような多価アル

50

コールのアリルもしくはビニルエーテル類である。

【 0 1 0 7 】

特に好ましい架橋剤は、ペントエリスリトールトリアリルエーテル類、ショ糖、グルコース、マンノースなどの糖のアリルエーテル類、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、N, N' - 二ジビニルエチレン尿素、ならびにグリコール、ブタンジオール、トリメチロールプロパンもしくはグリセリンの(メタ)アクリル酸エステル類またはエチレンオキサイドおよび/またはエピクロルヒドリンと反応させたグリコール、ブタンジオール、トリメチロールプロパンもしくはグリセリンの(メタ)アクリル酸エステル類である。

【 0 1 0 8 】

架橋作用を有するモノマーの割合は、0 ~ 10重量%、好ましくは0 ~ 5重量%、特に好10ましくは0 ~ 2重量%である。

【 0 1 0 9 】

本発明にかかるポリマーを製造するための重合では、場合により、例えば、ポリアミド類、ポリウレタン類、ポリエステル類、エチレン不飽和モノマーの単独および共重合体などの他のポリマーを存在させることもできる。一部は化粧品でも使用されるそのようなポリマーの例には、アメルホールド(A m e r h o l dTM)、ウルトラホールド(U l t r a h o l dTM)、ウルトラホールドストロング(U l t r a h o l d S t r o n gTM)、ルビフレックス(L u v i f l e xTM) V B M、ルビメール(L u v i m e rTM)、アクロナール(A c r o n a lTM)、アキュダイン(A c u d y n eTM)、ステパンホールド(S t e p a n h o l dTM)、ロボクリル(L o v o c r y lTM)、ベルサチル(V e r s a t y lTM)、アンフォマー(A m p h o m e rTM)またはイーストマ(E a s t m a) A QTMがある。
20

【 0 1 1 0 】

本発明にかかるコモノマー(b)は、それがイオン化可能基を有する場合、重合の前後に酸または塩基で部分的または完全に中和することで、例えば水での溶解度または分散性を所望の程度に調節することができる。

【 0 1 1 1 】

使用可能な酸基を有するモノマー用の中和剤には例えば、炭酸ナトリウム、アルカリ金属水酸化物およびアンモニアなどの無機塩基、アミノアルコール類などの有機塩基、具体的には2-アミノ-2-メチル-1-ブロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリ[(2-ヒドロキシ)-1-プロピル]アミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-ブロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-ブロパンジオールおよび例えばリジンなどのジアミン類がある。
30

【 0 1 1 2 】

そのポリマーを製造するには、フリーラジカルを形成する開始剤を用いて、あるいは高エネルギー電子の作用を意味するものもある高エネルギー照射の作用によって、グラフトベースc)存在下に、成分a)および適宜に成分B)のモノマーを重合させることができる。

【 0 1 1 3 】

フリーラジカル重合に用いることができる開始剤は、それに関して一般的な過酸化化合物および/またはアゾ化合物があり、例えばアルカリ金属もしくはアンモニウムペルオキシジタルフェート、ジアセチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、スクシニルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過安息香酸tert-ブチル、過ピルビン酸tert-ブチル、ペルオキシー-2-エチルヘキサン酸tert-ブチル、過マレイン酸tert-ブチル、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカルバメート、ビス(ο-トルオイル)ペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、過イソ酪酸tert-ブチル、過酢酸tert-ブチル、ジ-tert-アミルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩また
40
50

は 2、2' - アズビス (2-メチルブチロニトリル) などがある。例えばアスコルビン酸／硫酸鉄 (I I) / 過酸化二硫酸ナトリウム、tert-ブチルヒドロペルオキシド／ニシア硫酸ナトリウム、tert-ブチルヒドロペルオキシド／ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどの開始剤混合物または酸化還元開始剤系も好適である。

【0114】

有機過酸化物を用いることが好ましい。

【0115】

前記重合は、適宜にUV開始剤存在下での紫外線の作用によっても行うことができる。UV光作用下での重合の場合、これに関して一般的である好適な光重合開始剤および／または増感剤を用いる。それは例えば、ベンゾインおよびベンゾインエーテル、 α -メチルベンゾイルまたは α -フェニルベンゾインなどの化合物である。ベンジルジケタール類などの「三重項増感剤」を用いることも可能である。使用されるUV光源は例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気灯またはキセノン灯などの高エネルギーUV灯以外に、高い青成分を有する蛍光管などの低UV光源もある。

【0116】

用いるモノマー基準での使用される開始剤または開始剤混合物の量は、0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

【0117】

その重合は、40～200°Cの範囲、好ましくは50～140°Cの範囲、特に好ましくは60～110°Cの範囲の温度で行う。それは通常、大気圧下で行うが、減圧下または加圧下で行うことができ、好ましくは0.1～0.5 MPa (1～5バール) とする。

【0118】

重合は例えば、溶液重合、塊重合、乳化重合、逆乳化重合、懸濁重合、逆懸濁重合または沈殿重合として行うことができるが、可能な方法はそれらに限定されるものではない。

【0119】

塊重合の場合の手順には、グラフトベースc) を群a) の少なくとも1種類のモノマーおよび可能であれば群b) の他のコモノマーに溶かす段階、ならびに重合開始剤を加えた後に、その混合物を完全に重合させる段階がある。その重合は、最初にグラフトベースc) 、群a) の少なくとも1種類のモノマー、可能であれば群b) の他のコモノマーおよび開始剤を含む重合させる混合物の一部、例えば10%を導入し；その混合物を重合温度まで30加熱し；重合開始後に、重合の進行に応じて重合させる混合物の残りを加えることで、半連続的に行うこともできる。そのポリマーは、最初にリアクターにグラフトベースc) を導入し；それを重合温度まで加熱し；群a) の少なくとも1種類のモノマー、可能であれば群b) の他のコモノマーおよび重合開始剤を、一度に段階的に、あるいは好ましくは連続的に加え；重合を行うことでも得ることができる。

【0120】

必要であれば、上記の重合は、溶媒中で行うこともできる。好適な溶媒は、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ヘキサノールおよびシクロヘキサノールなどのアルコール類、ならびにエチレングリコール、プロピレングリコールおよびブチレングリコールなどのグリコール類、ならびに2価アルコール類のメチルまたはエチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、およびジオキサンである。その重合は、溶媒としての水中で行うこともできる。この場合、最初に入れるものは、加える成分a) のモノマーの量に応じて、水に多少溶解する溶液である。重合時に生成し得る水不溶性生成物を溶液に溶かすために、例えば炭素原子数1～3の1価アルコール類、アセトンまたはジメチルホルムアミドなどの有機溶媒を加えてもよい。しかしながら、水中での重合の場合、一般的な乳化剤または保護コロイド、例えばポリビニルアルコールを加えることで、水不溶性ポリマーを微細分散液に変換することも可能である。

【0121】

使用される乳化剤とは例えば、HLB値が3～13の範囲であるイオン性またはノニオン

性界面活性剤である。HLB値の定義はW. C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., Volume 5, 249 (1954)に記載されている。

[0 1 2 2]

ポリマーに対する界面活性剤の量は、0.1～10重量%である。溶媒として水を用いることで、ポリマーの溶液または分散液が得られる。ポリマー溶液を有機溶媒中または有機溶媒と水の混合液で調製する場合、ポリマー100重量部当たり、5～2000、好ましくは10～500重量部の有機溶媒または溶媒混合液を用いる。

[0 1 2 3]

好ましくは、

- a) 10～90重量%の少なくとも1種類の式Iの開環N-ビニルアミド化合物と
b) 0～60重量%の1以上の別の共重合可能モノマーとの
c) 10～90重量%の水溶性または水分散性ポリマーグラフトベースでのフリーラジカルグラフト共重合によって得ることができるポリマーである。

[0 1 2 4]

特に好ましくは、

- a) 20～80重量%の少なくとも1種類の式Iの開環N-ビニルーアミド化合物と
 b) 0～60重量%の1以上の別の共重合可能モノマーとの
 c) 20～80重量%の1以上の水溶性または水分散性ポリマーグラフトベースでのフリーラジカルグラフト共重合によって得ることができるポリマーである。

[0 1 2 5]

非常に好ましくは、

- a) 40～80重量%の少なくとも1種類の式Iの開環N-ビニルーアミド化合物と
 b) 0～40重量%の1以上の別の共重合可能モノマーとの
 c) 20～80重量%の1以上の水溶性または水分散性ポリマーグラフトベースでのフリーラジカルグラフト共重合によって得ることができるポリマーである。

[0 1 2 6]

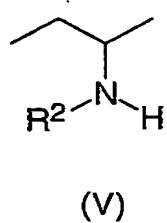
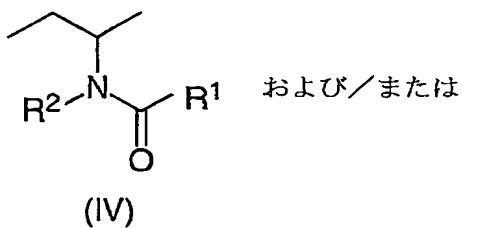
本発明にかかるグラフト共重合体は、重合後にケン化することができる。ケン化によって、ポリマーにカチオン基を生じさせる。これによって、水中への溶解度を高めることができ、化粧品用途でのコンディショニング特性を改善することができる。

[0 1 2 7]

上記から、ポリマーに組み込まれた開環 N-ビニルアミド (IV) からホルミル基または C₁～C₆アルキル-C=O-基が部分的または完全に脱離して、アミン基および／またはアンモニウム基、すなわち下式 (V) の単位が形成されることで、グラフト共重合体を得られる。

[0 1 2 8]

【化 2 1】



式 (IV) および (V) において、置換基 R^1 および R^2 はそれぞれ上記に定義した通りである。加水分解時に選択される反応条件に応じて、単位 (IV) の部分的加水分解または完全加水分解が行われる。

[0 1 2 9]

加水分解非感受性のビニルピロリドン単位以外に、グラフトベースが例えれば酢酸ビニルま 50

たはアクリルアミドなどの加水分解感受性であるコモノマーも含む場合、加水分解はグラフトベースでも起こる。そこで、酢酸ビニルは反応してビニルアルコール基を与え、アクリルアミドは反応してアクリル酸基を与える。

【 0 1 3 0 】

好適な加水分解剤は、気体または水溶液で用いられるハロゲン化水素などの鉱酸である。好ましくは、塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸、ならびにC₁～C₅カルボン酸および脂肪族もしくは芳香族スルホン酸などの有機酸を用いる。共重合単位（IV）から遊離されるホルミル基1当量当たり、0.05～2モル等量、好ましくは1～1.5当量の酸が必要である。

【 0 1 3 1 】

構造（IV）の共重合単位の加水分解は、例えば金属水酸化物、特にアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物などの塩基を用いても行うことができる。好ましくは、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを用いる。加水分解は、アンモニアまたはアミン類の存在下に行っても良い。

【 0 1 3 2 】

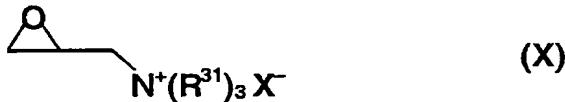
酸性またはアルカリ性pH範囲での加水分解は、例えば30～170℃、好ましくは50～120℃の温度で行う。その加水分解は、約2～8時間後、好ましくは3～5時間後に完了する。その反応時間後、1～100%の式（I）の共重合モノマーの単位の加水分解度が得られる。特に良好な手順は、塩基または酸を水溶液で加えて加水分解を行うものであることが明らかになっている。加水分解後、加水分解ポリマー溶液のpHが2～8、好ましくは3～7となるように中和を行う。部分加水分解ポリマーの加水分解の継続を回避または遅らせたい場合には、中和が必要である。加水分解は、酵素を用いて行うこともできる。

【 0 1 3 3 】

このようにして製造されるポリマーを次に、ポリマーに存在するヒドロキシおよび／またはアミノ官能基の下式X（R³¹=C₁～C₄、アルキル）のエポキシドとの反応によってカチオン化することができる。

【 0 1 3 4 】

【 化 2 2 】



30

これに関して、ビニルホルムアミドの加水分解によって生成するポリビニルアルコール単位およびビニルアミン単位の水酸基を、好ましくはエポキシドと反応させることができる。

【 0 1 3 5 】

式Xのエポキシドは、対応するクロルヒドリンの水酸化ナトリウムなどの塩基との反応によって製造することもできる。

【 0 1 3 6 】

好ましくは、2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドまたは3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを用いる。

【 0 1 3 7 】

ポリマーのK値は、10～300の範囲、好ましくは25～250の範囲、特に好ましくは25～200の範囲、非常に好ましくは30～150の範囲とすべきである。各場合で望まれるK値は、供給物質の組成により、公知の方法で調節することができる。K値は、H. Fikentscher, Celluloschémie, Volume 13, 58-64 and 71-74 (1932) の方法に従ってN-メチルピロリドン中25℃およびK値範囲に応じて0.1重量%～5重量%のポリマー濃度で測定する。

40

50

【 0 1 3 8 】

溶媒を除去するため、ポリマー溶液は水蒸気蒸留することができる。水蒸気蒸留後、水溶液または分散液が、成分 a ~ c の選択に応じて得られる。

【 0 1 3 9 】

得られるポリマーは次に、少なくとも 2 官能性の試薬とポリマー中の水酸基またはアミノ基とを反応させることで架橋することもできる。架橋度が低い場合には水溶性生成物が得られ、架橋度が高い場合には水膨潤性または不溶性生成物が得られる。

【 0 1 4 0 】

例えは本発明にかかるポリマーは、グリオキサール、グルタルアルデヒド、スクシンジアルデヒドまたはテレタルアルデヒドなどのジアルデヒドおよびジケトンと反応させることができる。例えはマレイン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸またはクエン酸などの脂肪族もしくは芳香族カルボン酸、あるいはカルボン酸のエステル、無水物もしくはハライドなどのカルボン酸誘導体も好適である。エピクロルヒドリン、メタクリル酸グリシジル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルまたは1, 4-ビス(グリシジルオキシ)ベンゼンなどの多官能性エポキシドも好適である。例えはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、トルイレンジイソシアネートまたはジビニルスルホンなどのジイソシアネートも好適である。

【 0 1 4 1 】

ホウ酸または例えはメタホウ酸ナトリウム、ホウ砂(四ホウ酸二ナトリウム)などのホウ酸塩、ならびに酢酸銅(II)などの銅(II)塩または亜鉛、アルミニウム、チタンの塩などの多価カチオンの塩などの無機化合物も好適である。

【 0 1 4 2 】

好ましくは、ホウ酸および/またはメタホウ酸ナトリウムもしくは四ホウ酸二ナトリウムなどのホウ酸塩が後の架橋に好適である。これに関しては、ホウ酸および/またはホウ酸塩が塩溶液として好ましく、本発明にかかるポリマーの溶液に加えることができる。好ましくは、ポリマー水溶液にホウ酸および/またはホウ酸塩を加える。

【 0 1 4 3 】

ホウ酸および/またはホウ酸塩は、製造直後にポリマー溶液に加えることができる。しかしながら、後でホウ酸および/またはホウ酸塩を本発明にかかるポリマーを含む化粧品製剤に加えることができるか、あるいはそれを化粧品製剤の製造工程時に加えることもできる。

【 0 1 4 4 】

本発明にかかるポリマーに対するホウ酸および/またはホウ酸塩の割合は、0~15重量%、好ましくは0~10重量%、特に好ましくは0~5重量%である。

【 0 1 4 5 】

ポリマー溶液および分散液は、例えは、噴霧乾燥、流動化噴霧乾燥、ドラム乾燥または凍結乾燥などの各種乾燥方法によって粉末とすることができます。好適に使用される乾燥方法は噴霧乾燥である。そのようにして得られる乾燥ポリマー粉末を用いて、水中に溶解または再分散させることによって、再度水溶液または分散液を製造することができる。粉末に変換することで、貯蔵性が向上し、輸送が簡便になり、かつ微生物攻撃を受け難くなるという長所がある。

【 0 1 4 6 】

本発明にかかる水溶性または分散性グラフト共重合体は、化粧品製剤での使用に非常に適している。

【 0 1 4 7 】

本発明にかかるポリマーは、ヘア治療剤(cure)、ヘアローション、ヘアリンス、ヘア乳液、枝毛液、パーマ用中和剤、「ホットオイルトリートメント」製剤、コンディショナー、セットローションまたはヘアスプレーなどの毛髪化粧品製剤でのスタイリング剤および/またはコンディショニング剤として好適である。利用分野に応じて、毛髪化粧品製

剤は、スプレー、泡剤、ゲル、ゲルスプレーまたはムースとして用いることができる。

【0148】

本発明にかかるヘア化粧品製剤は、好ましい実施形態において、

- a) 0.05～20重量%の本発明にかかるポリマー；
- b) 20～99.95重量%の水および／またはアルコール；
- c) 0～79.5重量%の別の構成成分

を含む。

【0149】

アルコールとは、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノールなどの化粧品で一般的な全てのアルコールを意味するものと理解すべきである。

10

【0150】

別の構成成分としては、例えば噴射剤、消泡剤、界面活性化合物、すなわち界面活性剤、乳化剤、発泡剤および可溶化剤などの化粧品で一般的な添加剤を意味するものと理解すべきである。使用される界面活性化合物は、アニオン性、カチオン性、両性または中性であってよい。別の一般的な構成成分としては、例えば保存剤、香料オイル、乳白剤、有効成分、UV遮蔽剤、パンテノール、コラーゲン、ビタミン類、タンパク質加水分解物、 α -および β -ヒドロキシカルボン酸類などの保護物質、安定剤、pH調節剤、着色剤、粘度調節剤、ゲル化剤、塩類、保湿剤、再脂肪化（refatting）剤および別的一般的添加剤がある。

【0151】

非常に特殊な性質を持たせる場合、これらには、本発明にかかるポリマーと組み合わせて使用できる化粧品で公知の全てのスタイリングおよびコンディショニングポリマーも含まれる。

20

【0152】

好適な従来の毛髪化粧品ポリマーは、例えば、アニオン性ポリマーである。そのようなアニオン性ポリマーは、アクリル酸およびメタクリル酸またはそれらの塩の単独重合体および共重合体、アクリル酸とアクリルアミドおよびその塩の共重合体；ポリヒドロキシカルボン酸のナトリウム塩、水溶性もしくは分散性ポリエステル類、ポリウレタン類（ルビセット（Luviset（登録商標））PUR）およびポリ尿素類である。特に好適なポリマーは、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸の共重合体（例：ルビマー（Luvimer（登録商標））100P）、N-tert-t-ブチルアクリルアミド、アクリル酸エチル、アクリル酸の共重合体（ウルトラホールド（Ultrahold（登録商標））8、ストロング）、酢酸ビニル、クロトン酸および適宜の他のビニルエステル類の共重合体（例：ルビセット（登録商標）の各種等級）、アルコールと反応しても良い無水マレイン酸共重合体、アニオン性ポリシロキサン類（例：カルボキシ官能性のもの）、ビニルピロリドン、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸の共重合体（例：ルビスコール（Luviskol（登録商標））VBM）がある。

30

【0153】

非常に好ましいアニオン性ポリマーは、酸価が120以上であるアクリル酸エステルおよびアクリル酸t-ブチル、アクリル酸エチルまたはメタクリル酸の共重合体である。

40

【0154】

他の好適な毛髪化粧品ポリマーは、INCIによってポリクオターニウム（polyquaternium）と称されるカチオン性ポリマー、例えばビニルピロリドン/N-ビニルイミダゾリウム塩の共重合体（ルビクアット（Luviquat；登録商標）FC、ルビクアット（登録商標）HM、ルビクアット（登録商標）MS、ルビクアット（登録商標）ケア）、硫酸ジエチルで4級化されたN-ビニルピロリジン/メタクリル酸ジメチルアミノエチルの共重合体（ルビクアット（登録商標）PQ11）、N-ビニルカプロラクタム-N-ビニルピロリドン/N-ビニルイミダゾリウム塩の共重合体（ルビクアット（登録商標）ホールド）；カチオン性セルロース誘導体（ポリクオターニウム-4および-10）、アクリルアミド共重合体（ポリクオターニウム-7）である。

50

【0155】

他の好適な毛髪化粧品ポリマーとしては、ポリビニルピロリドン類、N-ビニルピロリドンおよび酢酸ビニルおよび／またはプロピオン酸ビニルの共重合体、ポリシロキサン類、ポリビニルカプロラクタムおよびN-ビニルピロリドンとの共重合体、ポリエチレンイミン類およびその塩、ポリビニルアミン類およびその塩、セルロース誘導体、ポリアスパラギン酸塩および誘導体などの中性ポリマーもある。

【0156】

一定の特性を得るために、その製剤にはシリコーン化合物を基本とするコンディショニング物質をさらに含有させてもよい。好適なシリコーン化合物は例えば、ポリアルキルシロキサン類、ポリアリールシロキサン類、ポリアリールアルキルシロキサン類、ポリエーテル 10 シロキサン類、シリコーン樹脂またはジメチコンコポリオール類(CTFA)およびアモジメチコン類(CTFA)などのアミノ官能基を有するシリコーン化合物がある。

【0157】

本発明にかかるポリマーは、ヘアスタイリング製剤、特にヘアスプレー(エアロゾルスプレーおよび噴射ガスを含まないポンプスプレー)およびヘアフォーム(エアロゾルフォームおよび噴射ガスを含まないポンプフォーム)におけるセッティング剤として特に好適である。

【0158】

好ましい実施形態では、その製剤は

- a) 0.1～10重量%の本発明にかかるポリマー；
- b) 20～99.9重量%の水および／またはアルコール；
- c) 0～70重量%の噴射剤
- d) 0～20重量%の別の構成成分

を含む。

【0159】

噴射剤は、ヘアスプレーおよびエアロゾルフォームに一般に用いられる噴射剤である。好ましくは、プロパン／ブタンの混合物、ペンタン、ジメチルエーテル、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、二酸化炭素、窒素または圧縮空気である。

【0160】

本発明によって好ましいエアロゾルヘアフォームの製剤は、

- a) 0.1～10重量%の本発明にかかるポリマー；
- b) 5.5～94.8重量%の水および／またはアルコール；
- c) 5～20重量%の噴射剤；
- d) 0.1～5重量%の乳化剤；
- e) 0～10重量%の別の構成成分

を含む。

【0161】

使用可能な乳化剤は、ヘアフォームで一般に用いられる全ての乳化剤である。好適な乳化剤は、ノニオン性、カチオン性またはアニオン性であつてよい。

【0162】

ノニオン性乳化剤(INCI命名法)の例としては、ラウレス類(laureth)(例えばラウレス-4)；セテス類(ceteth)(例：セテス-1)、ポリエチレングリコールセチルエーテル、セテアレス類(ceteareth)(例：セテアレス-25)、ポリグリコール脂肪酸グリセリド類、ヒドロキシル化レシチン、脂肪酸のラクチルエテル類、アルキルポリグリコシド類がある。

【0163】

カチオン性乳化剤の例としては、リン酸二水素セチルジメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、塩化セチルトリモニウム、臭化セチルトリモニウム、メチル硫酸ココトリモニウム、クオターニウム-1～x(INCI)がある。

【0164】

20

30

40

50

アニオン性乳化剤は、例えば、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルコハク酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、N-アルコイルサルコシン酸塩、アシル酒石酸塩、アシルイセチオニ酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、特にアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩およびアンモニウム塩およびトリエタノールアミン塩の群から選択することができる。アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエーテルリン酸塩およびアルキルエーテルカルボン酸塩は、分子中に1~10個のエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド単位、好ましくは1~3個のエチレンオキサイド単位を有することができる。

10

【 0 1 6 5 】

スタイリングゲル用の本発明にかかる好適な製剤は、例えば、
 a) 0. 1~10重量%の本発明にかかるポリマー；
 b) 60~99. 5重量%の水および／またはアルコール；
 c) 0. 05~10重量%のゲル形成剤；
 d) 0~20重量%の別の構成成分
 の組成を有することができる。

【 0 1 6 6 】

使用可能なゲル形成剤は、化粧品で一般的な全てのゲル形成剤である。これらとしては、わずかに架橋したポリアクリル酸、例えばカーボマー（I N C I）、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カチオン変性セルロースなどのセルロース誘導体、キサンタンガムなどの多糖類、カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド類、アクリル酸ナトリウム共重合体、ポリクオターニウム-32（および）パラフィナム・リキダム（p a r a f f i n u m l i q u i d u m）（I N C I）、アクリル酸ナトリウム共重合体（および）パラフィナム・リキダム（および）P P G-1トリデセス（t r i d e c e t h）-6、アクリルアミドプロピルトリモニウムクロライド／アクリルアミド共重合体、ステアレス-10アリルエーテルアクリレート共重合体、ポリクオターニウム-37（および）パラフィナム・リキダム（および）P P G-1トリデセス-6、ポリクオターニウム37（および）プロピレンジコールジカブレートジカブレート（および）P P G-1トリデセス-6、ポリクオターニウム-7、ポリクオターニウム-44などがある。

20

30

【 0 1 6 7 】

本発明にかかるポリマーは、セッティング剤および／またはコンディショニング剤としてシャンプー製剤で用いることもできる。カチオン電荷を有するポリマーが、コンディショニング剤として特に好適である。

【 0 1 6 8 】

好ましいシャンプー製剤は、

- a) 0. 05~10重量%の本発明にかかるポリマー；
- b) 25~94. 95重量%の水；
- c) 5~50重量%の界面活性剤；
- d) 0~5重量%の別のコンディショニング剤；
- e) 0~10重量%の別の化粧品構成成分

を含む。

40

【 0 1 6 9 】

シャンプー製剤では、シャンプーで一般に使用される全てのアニオン性、中性、両性またはカチオン性界面活性剤を用いることができる。

【 0 1 7 0 】

好適なアニオン性界面活性剤には、例えばアルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルコハク酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、N-アルコイルサルコシン酸塩、アシル酒石酸塩、アシルイセチオニ酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、 α

50

—オレフィンスルホン酸塩、特にはアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩、例えはナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩およびアンモニウム塩およびトリエタノールアミン塩がある。アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエーテルリン酸塩およびアルキルエーテルカルボン酸塩は、分子中に1～10個のエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド単位、好ましくは1～3個のエチレンオキサイド単位を有することができる。

【 0 1 7 1 】

好適な例は、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ラウリルサルコシン酸ナトリウム、オレイルコハク酸ナトリウム、ラウリルスルホコハク酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリエタノールアミンドデシルベンゼンスルホネートである。

【 0 1 7 2 】

好適な両性界面活性剤は例えは、アルキルベタイン類、アルキルアミドプロピルベタイン類、アルキルスルホベタイン類、アルキルグリシネット類、アルキルカルボキシグリシネット類、アルキルアンフォアセテート類またはプロピオネート類、アルキルアンフォジアセテート類またはジプロピオネート類である。

【 0 1 7 3 】

例えは、ココジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルベタイン、ココアミドプロピルベタインまたはココアンフォプロピオニ酸ナトリウムを用いることが可能である。

【 0 1 7 4 】

ノニオン性界面活性剤の例としては、直鎖または分岐であっても良いアルキル鎖における炭素原子数が6～20である脂肪族アルコールまたはアルキルフェノール鎖とエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイドとの反応生成物がある。アルキレンオキサイドの量は、アルコール1モル当たり約6～6.0モルである。アルキルアミンオキサイド類、モノまたはジアルキルアルカノールアミド類、ポリエチレングリコール類の脂肪酸エステル、アルキルポリグリコシド類またはソルビタンエーテルエステル類も好適である。

【 0 1 7 5 】

さらにシャンプー製剤は、例えはセチルトリメチルアンモニウムクロライドのような4級アンモニウム化合物などの一般的なカチオン性界面活性剤を含んでいてもよい。

【 0 1 7 6 】

シャンプー製剤では、本発明にかかるポリマーと組み合わせて一般的なコンディショニング剤を用いることで、一定の効果を得ることが可能である。これらの薬剤としては、例えは、INC I名ポリクオターニウムのカチオン性ポリマー、特にはビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾリウム塩の共重合体（ルビクアット（登録商標）FC、ルビクアット（登録商標）HM、ルビクアット（登録商標）MS、ルビクアット（登録商標）ケア）、硫酸ジエチルで4級化されたN-ビニルピロリジン／メタクリル酸ジメチルアミノエチルの共重合体（ルビクアット（登録商標）PQ11）、N-ビニルカプロラクタム／N-ビニルピロリドン／N-ビニルイミダゾリウム塩の共重合体（ルビクアット（登録商標）ホールド）；カチオン性セルロース誘導体（ポリクオターニウム-4および-10）、アクリルアミド共重合体（ポリクオターニウム-7）などがある。タンパク質加水分解物、ならびにシリコーン化合物を基本とするコンディショニング物質、例えはポリアルキルシロキサン類、ポリアリールシロキサン類、ポリアリールアルキルシロキサン類、ポリエーテルシロキサン類またはシリコーン樹脂などを用いることもできる。別の好適なシリコーン化合物としては、ジメチコンコポリオール類（CTFA）およびアモジメチコン類（CTFA）などのアミノ官能基を有するシリコーン化合物がある。

【 0 1 7 7 】

【実施例】

合成例

別段の断りがない限り、K値は濃度1%の水溶液を用いて測定した。

【 0 1 7 8 】

20

30

40

50

合成例 1

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクターに、平均分子量4000のポリエチレングリコール(Pluriol E 4000、BASF Aktiengesellschaft)72.8g、蒸留水180g、濃度75%リン酸2.8gおよび濃度50%水酸化ナトリウム溶液2.8gを入れ、窒素下に還流させる。還流下で、ビニルホルムアミド297.1gを1.5時間かけて計量して入れ、過オクタン酸tert-ブチル10gのトリエチレングリコールモノメチルエーテル(32g)溶液を2時間かけて計量して入れ、混合物をさらにその温度で1.5時間重合させて反応を完結させる。反応の途中で反応混合物は非常に粘性が高くなることから、重合開始から45分後に、蒸留水250gを1.5時間かけて計量して入れる。反応が完結したら、混合物を蒸留水50gで希釈する。やや黄色っぽいポリマー溶液は、固体含有率36.3%およびK値47.4を有する。

【0179】

合成例 2 : 合成例 1 のケン化

合成例1で得られた溶液500gを、蒸留水100gおよびピロ亜硫酸ナトリウム1gとともに80℃に加熱する。濃度25%水酸化ナトリウム溶液33gを加えた後、混合物を80℃で3時間搅拌する。冷却後、濃度38%塩酸15gを用いて混合物のpHを8に調節する。得られる溶液は黄色っぽく、やや濁っている。

【0180】

合成例 3

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクターに、平均分子量9000のポリエチレングリコール(Pluriol E 9000、BASF Aktiengesellschaft)163.8gを入れる。1時間かけて、N-ビニルホルムアミド18.5gおよび過オクタン酸tert-ブチル1.35gのトリエチレングリコールモノメチルエーテル(16.1g)溶液を90℃で1.5時間かけて計量して入れる。次に、混合物を1時間にわたって後重合させる。後重合の際、反応混合物を蒸留水で希釈する。得られるポリマーのK値は33.6である。

【0181】

合成例 4

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター内で、平均分子量9000のポリエチレングリコール(Pluriol E 9000、BASF Aktiengesellschaft)127.4gを溶かす。1時間かけて、N-ビニルホルムアミド54.6gおよびブタンジオールジビニルエーテル70mgを計量して入れ、過オクタン酸tert-ブチル1.88gのトリエチレングリコールモノメチルエーテル(16.1g)溶液を90℃で1.5時間かけて計量して入れ、その温度で混合物を1時間にわたって後重合させる。後重合の際、反応混合物を蒸留水で希釈する。やや黄色っぽい透明溶液のK値は41.2である。

【0182】

合成例 5

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクターに、平均分子量8000のPEG-PPGブロック共重合体(Lutrol F 68、BASF Aktiengesellschaft)72g、蒸留水180g、濃度75%リン酸2.8gおよび濃度50%水酸化ナトリウム溶液2.8gを入れ、窒素下に加熱還流する。還流下で、ビニルホルムアミド410gを1.5時間かけて計量して入れ、過オクタン酸tert-ブチル10gのトリエチレングリコールモノメチルエーテル(32g)溶液を2時間かけて計量して入れ、混合物をさらにその温度で1.5時間重合させて反応を完結させる。反応の途中で反応混合物は非常に粘性が高くなることから、重合開始から45分後に、蒸留水250gを1.5時間かけて計量して入れる。反応が完結したら、混合物を蒸留水500gで希釈する。やや黄色っぽいポリマー溶液は、K値45を有する。

【0183】

合成例 6

平均分子量 3 500 のアルキルポリエチレンギリコール (Plurisol A 2000、BASF Aktiengesellschaft) 72 g を用いて、合成例 5 と同様に重合を行う。得られるポリマー溶液は K 値 48 を有する。

【 0 1 8 4 】

合成例 7

平均分子量 2 0000 のポリエチレンギリコール 103 g を用いて、合成例 5 と同様に重合を行う。得られるポリマー溶液は K 値 53 を有する。

【 0 1 8 5 】

合成例 8

平均分子量 3 5000 のポリエチレンギリコール 137 g を用いて、合成例 5 と同様に重合を行う。得られるポリマー溶液は K 值 57 を有する。

【 0 1 8 6 】

合成例 9

平均分子量 2 0000 のポリエチレンギリコール 103 g を用いて、合成例 5 と同様に重合を行う。得られるポリマー溶液は K 值 55 を有する。

【 0 1 8 7 】

合成例 10

ジメチコンコポリオール (Bellsil DMC 6031 TM、Wacker Chemie GmbH) 202 g を用いて、合成例 5 と同様に重合を行う。得られるポリマー溶液は K 値 47 を有する。

【 0 1 8 8 】

合成例 11

エトキシ化ポリエチレンイミン（平均分子量 1400 のポリエチレンイミン 12.5 % およびエチレンオキサイド 87.5 % から製造）137 g を用いて、合成例 5 と同様に重合を行う。得られるポリマー溶液は K 値 49 を有する。

【 0 1 8 9 】

合成例 12

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた攪拌リアクター中で、K 値 85.0 を有する濃度 21.4 % のポリビニルピロリドン溶液 1000 g を、ゆるやかな窒素気流下で加熱して 80 °C とする。次に 2 時間かけて、N-ビニルホルムアミド 91.7 g を一定量で計量しながら入れ、2.5 時間以内に、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2 塩酸塩 1.83 g を水 98.2 g に溶かした溶液を入れる。モノマー投入完了後、反応混合物を水 239 g で希釈する。次に、混合物を 30 分間後重合し、昇温させて 85 °C とし、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2 塩酸塩 0.9 g を加えて、混合物をさらに 1 時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有率 2.5 % および K 値 85.1 を有する（濃度 1 % の水溶液で測定）。

【 0 1 9 0 】

合成例 13

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた攪拌リアクター中で、K 値 90 を有する濃度 21.0 % のポリビニルピロリドン溶液 1000 g を、ゆるやかな窒素気流下で加熱して 80 °C とする。次に 2 時間かけて、N-ビニルホルムアミド 90 g を一定量で計量しながら入れ、2.5 時間以内に、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2 塩酸塩 1.8 g を水 98.2 g に溶かした溶液を入れる。モノマー投入完了後、反応混合物を水 300 g で希釈する。次に、30 分間混合物を後重合し、昇温させて 85 °C とし、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2 塩酸塩 0.5 g を加えて、混合物をさらに 1 時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有率 16.1 % および K 値 87.6 を有する（濃度 1 % の水溶液で測定）。

【 0 1 9 1 】

合成例 14

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、K値90を有する濃度21.0%のポリビニルピロリドン溶液428.6gを、ゆるやかな窒素気流下で加熱して80℃とする。次に2時間かけて、N-ビニルホルムアミド210gを一定量で計量しながら入れ、2.5時間以内に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩4.2gを水97.8gに溶かした溶液を入れる。モノマー投入完了後、反応混合物を水200gで希釈する。次に、混合物を30分間後重合し、昇温させて85℃とし、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.8gを加えて、混合物をさらに1時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有率18.4%およびK値71.7を有する(濃度1%の水溶液で測定)。

【0192】

10

合成例15

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、K値90を有する濃度21.0%のポリビニルピロリドン溶液214g、水428gおよびN-ビニルホルムアミド19.3gを、ゆるやかな窒素気流下で加熱して80℃とする。次に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.39gを一度に加え、その反応温度で2時間重合させる。次に昇温させて85℃とし、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.18gを加えて、混合物をさらに1時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有率9.7%およびK値85を有する(濃度1%の水溶液で測定)。

【0193】

20

合成例16

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、K値30を有する濃度30.3%のポリビニルピロリドン溶液231g、水405g、リン酸二水素ナトリウム0.7gおよびN-ビニルホルムアミド30gを、ゆるやかな窒素気流下で加熱して80℃とする。次に、混合物が反応温度で還流下に緩やかに沸騰するように、反応装置を減圧する。次に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.6gを一度に加え、その反応温度で2時間重合させる。次に昇温させて85℃とし、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.3gを加えて、混合物をさらに1時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有率15.3%およびK値36.7を有する(濃度1%の水溶液で測定)。

30

【0194】

合成例17

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、K値30を有する濃度30.3%のポリビニルピロリドン溶液99g、水498g、リン酸二水素ナトリウム0.7gおよびN-ビニルホルムアミド70gを、ゆるやかな窒素気流下で加熱して80℃とする。次に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩1.4gを一度に加え、その反応温度で2時間重合させる。次に昇温させて95℃とし、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.7gを加えて、混合物をさらに1時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有率13.8%およびK値59.5を有する(濃度1%の水溶液で測定)。

40

【0195】

合成例18

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、K値90を有する濃度21.6%のポリビニルピロリドン溶液115.8g、水484g、リン酸二水素ナトリウム0.3gおよびN-ビニルホルムアミド25gを、ゆるやかな窒素気流下で加熱して70℃とする。次に、混合物が反応温度で還流下に緩やかに沸騰するように、反応装置を減圧する。次に、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.5gを一度に加え、その反応温度で3時間重合させる。減圧を解除し、昇温させて85℃とし、追加の2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.25gを加えて、混合物をさらに1時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有50

率 7. 6 % および K 値 74. 9 を有する（濃度 1 % の水溶液で測定）。

【 0 1 9 6 】

合成例 19

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、K 値 85 を有する濃度 21. 4 % のポリビニルピロリドン溶液 116. 8 g、水 483 g、リン酸二水素ナトリウム 0. 3 g および N- ビニルホルムアミド 25 g を、ゆるやかな窒素気流下で加熱して 70 °C とする。次に、混合物が反応温度で還流下に緩やかに沸騰するように、反応装置を減圧する。次に、2, 2'- アゾビス (2-アミジノプロパン) · 2 塩酸塩 0. 5 g を一度に加え、その反応温度で 3 時間重合させる。減圧を解除し、昇温させて 85 °C とし、追加の 2, 2'- アゾビス (2-アミジノプロパン) · 2 塩酸塩 0. 25 g を加えて、10 混合物をさらに 1 時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有率 7. 8 % および K 値 78 を有する（濃度 1 % の水溶液で測定）。

【 0 1 9 7 】

合成例 20

グラフトベースとして K 値が 30 である 70 重量 % のビニルピロリドンおよび 30 重量 % の酢酸ビニルの共重合体 (L u v i s k o l V A 73, B A S F A k t i e n g e s e l l s c h a f t) を用い、合成例 17 と同様にして重合を行う。得られるポリマーは K 値 55 を有する。

【 0 1 9 8 】

合成例 21

20

グラフトベースとして K 値が 30 である 60 重量 % のビニルピロリドンおよび 40 重量 % の酢酸ビニルの共重合体 (L u v i s k o l V A 64, B A S F A k t i e n g e s e l l s c h a f t) を用い、合成例 17 と同様にして重合を行う。得られるポリマーは K 値 53 を有する。

【 0 1 9 9 】

合成例 22

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、K 値 30 を有する濃度 30. 3 % のポリビニルピロリドン溶液 165 g、水 451. 5 g、リン酸二水素ナトリウム 0. 5 g および N- ビニルホルムアミド 50 g を、ゆるやかな窒素気流下で加熱して 90 °C とする。次に、2, 2'- アゾビス (2-アミジノプロパン) · 2 塩酸塩 1. 30 0 g を一度に加え、その反応温度で 2 時間重合させる。昇温させて 95 °C とし、2, 2'- アゾビス (2-アミジノプロパン) · 2 塩酸塩 0. 5 g を加えて、混合物をさらに 1 時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、固体含有率 14. 4 % および K 値 38. 6 を有する（濃度 1 % の水溶液で測定）。

【 0 2 0 0 】

合成例 23 : 合成例 22 のケン化

合成例 22 に記載のポリマー 450 g を加熱して 80 °C とする。1 時間かけて、濃度 50 % の水酸化ナトリウム溶液 52 g を一定量で滴下する。混合物を 2 時間搅拌し、冷却し、濃塩酸 62 g で pH 7 に調節する。加水分解率は 100 % である。

【 0 2 0 1 】

合成例 24 : 合成例 22 のケン化

40

合成例 22 に記載のポリマー 450 g を加熱して 80 °C とする。1 時間かけて、濃度 50 % の水酸化ナトリウム溶液 26 g を一定量で滴下する。混合物を 2 時間搅拌し、冷却し、濃塩酸 31 g で pH 7 に調節する。加水分解率は 50 % である。

【 0 2 0 2 】

合成例 25

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、平均分子量 310 00 の部分ケン化ポリビニルアルコール (M o w i o l 4-88, C l a r i a n t) の濃度 20 % 溶液 150 g、水 498 g、リン酸二水素ナトリウム 0. 7 g および N- ビニルホルムアミド 70 g を、ゆるやかな窒素気流下で加熱して 90 °C とする。次に、2, 50

2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩1.4gを一度に加え、その反応温度で2時間重合させる。昇温させて95℃とし、2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.7gを加えて、混合物をさらに1時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、K値45.3を有する(濃度1%の水溶液で測定)。

【0203】

合成例26

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、平均分子量67000の部分ケン化ポリビニルアルコール(Mowiol 8-88、Clariant)の濃度20%溶液150g、水498g、リン酸二水素ナトリウム0.7gおよびN-ビニルホルムアミド70gを、ゆるやかな窒素気流下で加熱して90℃とする。次に、2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩1.4gを一度に加え、その反応温度で2時間重合させる。昇温させて95℃とし、2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.7gを加えて、混合物をさらに1時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、K値65.3を有する(濃度1%の水溶液で測定)。

【0204】

合成例27

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、平均分子量61000の完全ケン化ポリビニルアルコール(Mowiol 10-98、Clariant)の濃度15%溶液200g、水498g、リン酸二水素ナトリウム0.7gおよびN-ビニルホルムアミド70gを、ゆるやかな窒素気流下で加熱して90℃とする。次に、2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩1.4gを一度に加え、その反応温度で2時間重合させる。昇温させて95℃とし、2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩0.7gを加えて、混合物をさらに1時間重合させて反応を完結させる。得られるポリマー溶液は、K値68.4を有する(濃度1%の水溶液で測定)。

【0205】

合成例28：合成例27のケン化

合成例22に記載のポリマー450gを加熱して80℃とする。1時間かけて、濃度50%の水酸化ナトリウム溶液52gを一定量で滴下する。混合物を2時間搅拌し、冷却し、濃塩酸62gでpH7に調節する。加水分解度は100%である。

【0206】

合成例29

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、蒸留水1010g、リン酸ナトリウム2.4gおよびジャガイモデンプン97.1g(濃度82.4%)を、ゆるやかな窒素気流下で加熱して70℃とする。その温度でN-ビニルホルムアミド120gを2時間かけて加え、2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)・2塩酸塩0.98gの蒸留水(97.6g)溶液を3時間かけて加える。反応溶液を70℃でさらに3時間搅拌する。得られる白色分散液は、固体含有率15.0%を有する。

【0207】

合成例30

合成例24に記載の分散液(N-ビニルホルムアミド/ジャガイモデンプンの重量比=60:40)400gを、濃度38%の塩酸53.0gの入った上記リアクターに5分間かけて滴下する。次に、混合物を70℃で8時間加熱する。加水分解率90%のポリマーが得られる。

【0208】

合成例31

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた搅拌リアクター中で、蒸留水1993g、リン酸ナトリウム3.6gおよびマルトデキストリン40gを、ゆるやかな窒素気流下で加熱して70℃とする。その温度でN-ビニルホルムアミド160gを3時間かけて加え、2, 2' -アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)・2塩酸塩0.98gの蒸留水(95g)溶液を4時間かけて加える。反応溶液を70℃でさらに2時間搅拌する。や

や濁った溶液は、固体含有率 14.6 % および K 値 60 を有する。

【 0 2 0 9 】

合成例 3 2

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた攪拌リアクター中で、蒸留水 1996 g 、リン酸ナトリウム 1.4 g およびグリコースシロップ（濃度 76.8 %）78.1 g を、ゆるやかな窒素気流下で加熱して 70 °C とする。その温度で N-ビニルホルムアミド 14.2 g を 2 時間かけて加え、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニアミジン) · 2 塩酸塩 0.7 g の蒸留水 (95 g) 溶液を 3 時間かけて加える。反応溶液を 70 °C でさらに 3 時間攪拌する。透明無色の粘稠溶液は、固体含有率 15.7 % および K 値 71.1 を有する。

10

【 0 2 1 0 】

合成例 3 3

供給原料 1 : ビニルピロリドン	140 g
ビニルホルムアミド	40 g
供給原料 2 : エタノール	60 g
ワコー (Wako) V59	0.5 g
2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)	
供給原料 3 : エタノール	12 g
ワコー V59	1.5 g

初期投入量 : エタノール	30 g
蒸留水	120 g
モイオール (Mowiol) 4/88 (濃度20%)	100 g
供給原料 1	18 g
供給原料 2	6 g

20

窒素導入管、冷却管および計量装置を取り付けた攪拌リアクターに、部分ケン化ポリビニルアルコールであるモイオール 4 ~ 88 (Clariant) の濃度 20 % 溶液 100 g 、供給原料 1 (18 g) 、供給原料 2 (6 g) のエタノール (30 g) 溶液および水 120 g を入れ、緩やかな窒素気流下に加熱して約 80 °C とする。残りの供給原料 1 を 3 時間かけて計量しながら入れ、供給原料 2 を 4 時間かけて計量しながら入れ、混合物を重合させることとする。

【 0 2 1 1 】

ポリマー溶液を攪拌しながら、さらに 1 時間にわたって 80 °C に維持する。供給原料 3 を、約 30 分かけて約 80 °C の温度で加え、生成物をさらに 3 時間にわたってさらに後重合させる。得られたポリマー（以下、33d と称する）は、K 値 51.4 を有していた（濃度 1 % の N-メチルピロリドン中で測定）。

【 0 2 1 2 】

以下のグラフト共重合体を、この一般手順に従って製造した。

【 0 2 1 3 】

【表 1】

40

合成例番号	ビニルヒドロン (重量%)	ビニルホルムアミド (重量%)	ホリヒニルアルコール (重量%)	K 値 (1% NMP)
33a	--	80	20	不溶。測定不可能。
33b	50	30	20	58.9
33c	60	20	20	57.2
33d	70	20	10	51.4
33e	50	20	30	49.8

生成物はいずれも、好ましくはヘアセッティングポリマーとして用いる。それら生成物は、ポリアクリル酸系増粘剤、例えばカーボポール（カーボポール）940（G o o d r i c h）と非常に適合性が良く、約0.25～2重量%のカーボポール940水溶液を用いて良好なゲルを製剤することができる。

【0214】

使用例使用例1：エアロゾルヘアフォーム製剤

2. 00% 合成例1に記載の共重合体

2. 00% ルビクアットM o n o L S (メチル硫酸ココトリモニウム) 20

67. 7% 水

10. 0% プロパン／ブタン 0. 35 MPa (3. 5バール) (20°C)

適量 香料オイル。

【0215】

使用例2（比較例）

2. 00% ポリマー含有量ルビクアットホールド（ポリクオターニウム-46）

2. 00% ルビクアットM o n o L S (メチル硫酸ココトリモニウム)

67. 7% 水

10. 0% プロパン／ブタン 0. 35 MPa (3. 5バール) (20°C)

適量 香料オイル。 30

【0216】

使用例3：エアロゾルヘアフォーム

4. 00% 合成例17に記載の共重合体

0. 20% クレモホルA 25 (I N C I : セテアレス-25)

1. 00% ルビクアットM o n o C P (I N C I : ヒドロキシエチルセチルジモニウムホスフェート)

5. 00% エタノール

1. 00% パンテノール

10. 0% プロパン／ブタン 0. 35 MPa (3. 5バール) (20°C)

適量 香料オイル

100%までの水。 40

【0217】

使用例4：ポンプフォーム

2. 00% 合成例26に記載の共重合体

2. 00% ルビフレックスソフト（ポリマー含有量）

1. 20% 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール

0. 20% クレモホルA 25

0. 10% ユビヌル (U v i n u l) P 25 (I N C I : P E G - 2 5 P A B A)

適量 保存剤

適量 香料オイル 50

100%までの水。

【0218】

使用例5：ポンプスプレー

4.00% 合成例32に記載の共重合体

1.00% パンテノール

0.10% ユビヌルMS40 (INCI:ベンゾフェノン-4)

適量 保存剤

適量 香料オイル

100%までの水。

【0219】

10

使用例6：ポンプスプレー

4.00% 合成例22に記載の共重合体

1.00% パンテノール

0.10% ユビヌルM40 (INCI:ベンゾフェノン-3)

適量 保存剤

適量 香料オイル

100%までの水。

【0220】

使用例7：ヘアスプレー

5.00% 合成例10に記載の共重合体

20

0.10% シリコーンオイルであるダウコーニング (Dow Corning) DC1

9.0 (INCI:ジメチコンコポリオール)

35.00% ジメチルエーテル

5.00% n-ペンタン

100%までのエタノール

適量の香料オイル。

【0221】

使用例8：ヘアスプレー VOC 5.5%

3.00% 合成例4に記載の共重合体

30

7.00% ルビセットP.U.R. (INCI:ポリウレタン-1)

40.00% ジメチルエーテル

15.00% エタノール

適量 香料オイル

100%までの水。

【0222】

使用例9：ヘアゲル

0.50% カーボポール980 (INCI:カーボマー)

3.00% 合成例33bに記載の共重合体

0.10% フィタントリオール

0.50% パンテノール

40

適量 香料オイル

適量 保存剤

100%までの水。

【0223】

使用例10：ヘアシャンプーおよびシャワーゲル

0.50% 合成例27に記載の共重合体

40.00% テクサポンNSO (INCI:ラウレス硫酸ナトリウム)

5.00% テゴベタイン (Tego Betaine) L7 (INCI:ココアミドプロピルベタイン)

5.00% プantanタケア (Planta care) 2000 (INCI:デシルグルコ 50

シド)

1. 00% プロピレングリコール

適量 クエン酸

適量 保存剤

1. 00% 塩化ナトリウム

100%までの水。

【 0 2 2 4 】

使用例 1 1 : スキンクリーム

本発明にかかる水／油型クリーム乳液（スキンクリームA）を、最初に下記の処方に従つて製造した。

10

【 0 2 2 5 】

【表 2】

添加剤	重量%	
クレモホル A6	セテアレス-6 およびステアリルアルコール	2.0
クレモホル A25	セテアレス-25	2.0
ラネット(Lanette)O	セテアリルアルコール	2.0
イムヒートール(Imwitol)960K	ステアリン酸グリセリル SE	3.0
ハーフィンオイル		5.0
ホホバオイル		4.0
ルビートール EHO	オクタン酸セテアリル	3.0
ABIL 350	ジメチコン	1.0
アメルコル(Amerchor)L101	鉱油 および ラノリンアルコール	3.0
ビーカム(Veegum)ウルトラ	ケイ酸アルミニウムマグネシウム	0.5
1,2-ブロヒングリコール	ブロヒングリコール	5.0
アビオール(Abiol)	イミダゾリジニル尿素	0.3
フェノキシエタノール		0.5
D-ハニテノール USP		1.0
ホリマー(合成例 28)		0.5
水	100まで	

2種類の比較クリームを同様にして製造した。

【 0 2 2 6 】

スキンクリームB（ポリマー未添加）。

【 0 2 2 7 】

これらのスキンクリームAおよびBを用いて以下の試験1および2を行って、皮膚での感触を評価した。

【 0 2 2 8 】

乳液 100 μL を手の甲に均一に塗り、30分間の接触時間後に皮膚感触を主観的に試験した。各場合において、2種類の乳液（右手／左手）を互いに比較した。試験は、各場合について被験者10名が行った。

【 0 2 2 9 】

等級分け基準

2（比較クリームよりかなりソフト）

1（比較クリームよりややソフト）

0（同等）

-1（比較クリームよりやや粗い）

-2（比較クリームよりかなり粗い）。

【 0 2 3 0 】

比較試験1の結果（スキンクリームAおよび比較クリームBの比較）

20

50

【表 3】

等級	被験者数
2	5
1	4
0	1
-1	-
-2	-

使用例 1 2 : シャワーゲル

最初に、本発明のシャワーゲル製剤（シャワーゲルA）を以下の処方に従って調製した。

【0 2 3 1】

【表 4】

添加剤	重量%
テキサポン(Texapon)NSO	40.0
テコ'ペ'タイン L7	5.0
アランタケア 2000	5.0
香料	0.2
合成例 30 に記載のポリマー	0.2
オキシル(Euxyl)K100	0.1
ヘンシルアルコール、メチルクロロイソチアツリノン、メチルイソチアツリノン	
D-ハニテノール USP	0.5
クエン酸(pH6.7)	適量
NaCl	2.0
水	100まで

20

3種類の比較シャワーゲルを同様にして製造した。

【0 2 3 2】

シャワーゲルB：（同量のカチオン変性ヒドロキシエチルセルロースに代えた本発明にかかる共重合体）。

【0 2 3 3】

シャワーゲルC：（ポリマー未添加）。

【0 2 3 4】

以下の比較試験3を、シャワーゲルA、BおよびCを用いて行って、泡のクリーミーさを確認した。

40

【0 2 3 5】

上記各製剤2.0gを左手のひらに塗り、水道水で泡立て、両手で1分間こすった後、両手のひらにおける泡の感触を評価した。

【0 2 3 6】

等級1：非常にクリーミー

等級2：クリーミー

等級3：平坦／泡なし物質。

【0 2 3 7】

比較試験3の結果（被験者10名からの平均等級）

【表 5】

50

シャワーケル	被験者 10 名からの平均
A	1.3
B	2.1
C	2.8

使用例 1 3 : 保湿製剤

製剤 A

10

【表 6】

添加剤	重量%
a) クレモホル A6 セテアレス-6 およびステアリルアルコール	2.0
クレモホル A25 セテアレス-25	2.0
ハ° ラフィンオイル(高粘度)	10
ラネット O セテアリルアルコール	2.0
ステアリン酸	3.0
Nip-Nip メチルハ° ラヘ°ン/フ°ロヒ°ルハ°ン 70:30	0.5
アビ°オール イミタ°リジ°ニル尿素	0.5
b) ポリマー(合成例 3)	3.0
水	100.0 まで

20

2 相を加熱して 80 °C とし、相 a) を相 b) に搅拌しながら入れ、均質化し、冷却するまで搅拌し、濃度 10 % の NaOH 水溶液で混合物を pH 6 に調節した。

【0238】

比較クリーム(製剤 B) を、ポリマーを加えずに同様に製造した。

【0239】

被験者 8 名での主観的試験を、製剤 A および B を用いて行った。それに関して、各場合で製剤を被験者の前腕に 2 mg / cm² の量で塗布した。30 分後、皮膚の含水量を角質計 (Corneometer) CM 825 (Kazaka & Courage) を用いて測定した。製剤 A を塗布後、角質計単位 4.5 という平均値が測定され、製剤 B では 3.5 という平均値が測定された。

【0240】

使用例 1 4 : 皮膚保湿用 O/W クリーム

【表 7】

30

添加剤	重量%
モノステアリン酸グリセロール	2.0
セチルアルコール	3.0
ハラフィンオイル、サブリキタム(subliquidum)	15.0
ワセリン	3.0
カプリル／カプリントリグリセリト	4.0
オクチルドデcanoール	2.0
水添ココナッツ脂	2.0
リン酸セチル	0.4
ホリマー(合成例 33)	3.0
グリセリン	3.0
水酸化ナトリウム	適量
香料オイル	適量
保存剤	適量
水	100まで

10

使用例 15 : O/W ローション

20

【表 8】

添加剤	重量%
ステアリン酸	1.5
モノステアリン酸リルヒタン	1.0
モノオレイン酸リルヒタン	1.0
ハラフィンオイル、サブリキタム	7.0
セチルアルコール	1.0
ホリシメチルシロキサン	1.5
グリセリン	3.0
ホリマー(合成例 30)	0.5
香料オイル	適量
保存剤	適量
水	100まで

30

使用例 16 : W/O クリーム

40

【表 9】

添加剤	重量%
PEG-7 水添ヒマシ油	4.0
ウールワックスアルコール	1.5
蜜ロウ	3.0
トリグリセリド、液体	5.0
ワセリン	9.0
オリゴライト	4.0
ハラフィンオイル、サブリキタム	4.0
グリセリン	2.0
ホリマー(合成例 29)	2.0
硫酸マグネシウム・7H ₂ O	0.7
香料オイル	適量
保存剤	適量
水	100まで

10

使用例 17 : スキンケアヒドロゲル

【表 10】

添加剤	重量%
ホリマー(合成例 10)	3.0
シリヒートール	2.0
グリセリン	3.0
ホリエチレングリコール 400	5.0
エタノール	1.0
香料オイル	適量
保存剤	適量
水	100まで

20

使用例 18 : ヒドロ分散ゲル

【表 11】

添加剤	重量%
ホリマー(合成例 26)	3.0
シリヒートール	2.0
グリセリン	3.0
ホリエチレングリコール 400	5.0
トリグリセリド、液体	2.0
エタノール	1.0
香料オイル	適量
保存剤	適量
水	100まで

40

使用例 19 : 液体石鹼

50

【表 1 2】

添加剤	重量%
ココナツ脂、カリウム塩	15
オレイン酸カリウム	3
グリセリン	5
ホリマー(合成例 28)	2
ステアリン酸グリセロール	1
エチレングリコールジステアレート	2
特定添加剤、錯化剤、芳香剤	適量
水	100まで

10

使用例 2 0 : ボディケアクリーム

【表 1 3】

添加剤	重量%
クレモホル A6 セテアレス-6 およびステアリルアルコール	2.0
クレモホル A25 セテアレス-25	2.0
グレープ(Vitis vinifera)シード・オイル	6.0
ステアリン酸グリセリル SE	3.0
セテアリルアルコール	2.0
ジメチコン	0.5
ルピトール EHO オクタン酸セテアリル	8.0
オキシネックス(Oxynex)2004 ブロピレングリコール、BHT、ハルミチン酸アスコルビル、ステアリン酸グリセリル、クエン酸	0.1
保存剤	適量
1,2-ブロピレングリコール USP	3.0
グリセリン	2.0
EDTA BD	0.1
D-パンテノール USP	1.0
水	100まで
ホリマー(合成例 7)	1.5
酢酸トコフェリル	0.5

20

30

製剤の pH は 6..8 であった。粘度 (Brookfield

[脱落部分]

40

以下の使用例において、量はいずれも重量%単位である。

【0241】

使用例 2 1 : 液体メーキャップ

A

1. 70 ステアリン酸グリセリル
1. 70 セチルアルコール
1. 70 セテアレス-6
1. 70 セテアレス-25
5. 20 カプリル／カプリントリグリセリド
5. 20 鉱物油

50

B

適量の保存剤

- 4 . 3 0 プロピレングリコール
 2 . 5 0 合成例 1 1 に記載のポリマー
 5 9 . 5 0 蒸留水

C

適量 香料オイル

D

- 2 . 0 0 酸化鉄
 1 2 . 0 0 酸化チタン。
 【 0 2 4 2 】

製造

相 A および相 B を別個に加熱して 80 °C とする。次に、攪拌機を用いて相 B を相 A に混合する。冷却して 40 °C とし、相 C および D を加える。繰り返し均質化を行う。

【 0 2 4 3 】

使用例 2 2 : オイルフリーメーキャップA

- 0 . 3 5 ビーガム (v e e g u m)
 5 . 0 0 ブチレングリコール
 0 . 1 5 キサンタンガム

20

B

- 5 3 . 0 蒸留水

適量 保存剤

- 0 . 2 ポリソルベート - 2 0
 1 . 6 テトラヒドロキシプロピルエチレンジアミン

C

- 1 . 0 シリカ
 2 . 0 ナイロン - 1 2
 4 . 1 5 マイカ
 6 . 0 酸化チタン
 1 . 8 5 酸化鉄

30

D

- 4 . 0 ステアリン酸
 1 . 5 ステアリン酸グリセリル
 7 . 0 ラウリン酸ベンジル
 5 . 0 イソエイコサン

適量 保存剤

E

- 1 . 0 蒸留水
 0 . 5 パンテノール
 0 . 1 イミダゾリジニル尿素
 5 . 0 合成例 6 に記載のポリマー。

40

【 0 2 4 4 】

製造

相 A をブチレングリコールで濡らし、相 B に加え、十分に混和する。相 A B を加熱して 75 °C とする。相 C 供給物質を粉碎し、相 A B に加え、十分に均質化する。相 D の供給物質を混合し、加熱して 80 °C とし、相 A B C に加える。混合物が均質となるまである程度の時間混和する。プロペラミキサーを取り付けた容器に混合物を移す。相 E の供給物質を混和し、相 A B C D に加え、十分に混和する。

【 0 2 4 5 】

50

使用例 2 3 : アイライナーA

4 0 . 6 蒸留水

0 . 2 E D T A ニナトリウム

適量 保存剤

B

0 . 6 キサンタンガム

0 . 4 ビーガム

3 . 0 ブチレングリコール

0 . 2 ポリソルベート - 2 0

10

C1 5 . 0 酸化鉄 / A I 粉末 / シリカ (例: BASF 製シコパールファンタスチコゴールドTM)D

1 0 . 0 蒸留水

3 0 . 0 合成例 9 に記載のポリマー。

【 0 2 4 6 】

製造

相 B を前混合する。プロペラミキサーを用いて相 B を相 A に混合し、増粘剤を膨張させる。
相 C を相 D で濡らし、その混合物を相 A B に加え、十分に混合する。

20

【 0 2 4 7 】

使用例 2 4 : シマーリング (きらめく) ゲルA

3 2 . 6 蒸留水

0 . 1 E D T A ニナトリウム

2 5 . 0 カーボマー (濃度 2 % 水溶液)

0 . 3 保存剤

B

0 . 5 蒸留水

0 . 5 トリエタノールアミン

30

C

1 0 . 0 蒸留水

9 . 0 合成例 3 1 に記載のポリマー

1 . 0 ポリクオターニウム - 4 6

5 . 0 酸化鉄

D

1 5 . 0 蒸留水

1 . 0 D - パンテノール 5 0 P (パンテノールおよびプロピレングリコール)。

【 0 2 4 8 】

製造

相 A の供給物質を、プロペラミキサーを用いて所定の順序で十分に混合する。次に、相 B を相 A に加える。混合物が均質になるまでゆっくり攪拌する。顔料が十分に分布するまで相 C を十分に均質化する。相 C および相 D を相 A B に加え、十分に混合する。

40

【 0 2 4 9 】

使用例 2 5 : 防水性マスカラA

4 6 . 7 蒸留水

3 . 0 ルトロール (Lutrol) E 4 0 0 (P E G - 8)

0 . 5 キサンタンガム

適量 保存剤

50

0. 1 イミダゾリジニル尿素
1. 3 テトラヒドロキシプロピルエチレンジアミン

B

8. 0 カルナバロウ
4. 0 蜜ロウ
4. 0 イソエイコサン
4. 0 ポリイソブテン
5. 0 ステアリン酸
1. 0 ステアリン酸グリセリル

適量 保存剤

10

2. 0 ラウリン酸ベンジル

C

10. 0 酸化鉄／A1粉末／シリカ（例：BASF製シコパールファンタスチコゴールドTM）

E

8. 0 ポリウレタンー1
2. 0 合成例38に記載のポリマー。

【0250】

製造

相Aおよび相Bを別個に85℃まで加熱する。その温度を維持し、相Cを相Aに加え、顔料が均一に分布するまで均質化する。相Bを相ACに加え、2～3分間均質化する。次に、相Eを加え、ゆっくり搅拌する。混合物を室温まで冷却する。

【0251】

使用例26：日焼け止めゲル相A

1. 00 PEG-40水添ヒマシ油
8. 00 オクチルメトキシシンナメート（BASF製ユビヌル（Uvinul）MC80TM）
5. 00 オクトクリレン（BASF製ユビヌルN539TM）
0. 80 オクチルトリアゾン（BASF製ユビヌルT150TM）
2. 00 ブチルメトキシジベンゾイルメタン（BASF製ユビヌルBMBMTM）
2. 00 酢酸トコフェリル

適量 香料オイル

相B

2. 50 合成例26に記載のポリマー
0. 30 アクリレート／アクリル酸C₁₀₋₃₀アルキル架橋ポリマー
0. 20 カーボマー
5. 00 グリセリン
0. 20 EDTA二ナトリウム

適量 保存剤

30

72. 80 蒸留水

相C

0. 20 水酸化ナトリウム。

【0252】

製造

相Aの成分を混合する。相Bを膨潤させ、均質化するよう相Aに搅拌しながら入れる。相Cで中和し、再度均質化する。

【0253】

使用例27：TiO₂およびZnO₂を含む日焼け止め乳液相A

40

50

6 . 0 0 P E G - 7 水添ヒマシ油
 2 . 0 0 P E G - 4 5 / ドデシルグリコール共重合体
 3 . 0 0 ミリスチン酸イソプロピル
 8 . 0 0 ホホバ (*Buxus chinensis*) オイル
 4 . 0 0 オクチルメトキシシンナメート (ユビヌルMC 8 0)
 2 . 0 0 4-メチルベンジリデンカンファー (ユビヌルMBC 9 5)
 3 . 0 0 酸化チタン、ジメチコン
 1 . 0 0 ジメチコン
 5 . 0 0 酸化亜鉛、ジメチコン

相 B

10

2 . 0 0 合成例 2 4 に記載のポリマー
 0 . 2 0 E D T A 二ナトリウム
 5 . 0 0 グリセリン

適量 保存剤

5 8 . 8 0 蒸留水

相 C

適量 香料オイル。

【 0 2 5 4 】

製造

相 A および B を別個に加熱して 85 ℃ とする。相 B を攪拌しながら相 C に入れ、均質化する。冷却して約 40 ℃ とし、相 C を加え、再度短時間の均質化を行う。

【 0 2 5 5 】

使用例 2 8 : 日焼け止めローション相 A

6 . 0 0 オクチルメトキシシンナメート (B A S F 製ユビヌルMC 8 0TM)
 2 . 5 0 4-メチルベンジリデンカンファー (B A S F 製ユビヌルMBC 9 5TM)
 1 . 0 0 オクチルトリアゾン (B A S F 製ユビヌルT 1 5 0TM)
 2 . 0 0 ブチルメトキシジベンゾイルメタン (B A S F 製ユビヌルB M B MTM)
 2 . 0 0 P V P / ヘキサデセン共重合体
 5 . 0 0 P P G - 3 ミリスチルエーテル
 0 . 5 0 ジメチコン

30

0 . 1 0 B H T 、パルミチン酸アスクルビル、クエン酸、ステアリン酸グリセリル、ブロピレングリコール
 2 . 0 0 セチルアルコール
 2 . 0 0 セチルリン酸カリウム

相 B

2 . 5 0 合成例 2 5 に記載のポリマー
 5 . 0 0 ブロピレングリコール
 0 . 2 0 E D T A 二ナトリウム

適量 保存剤

6 3 . 9 2 蒸留水

40

相 C

5 . 0 0 鉱物油
 0 . 2 0 カーボマー

相 D

0 . 0 8 水酸化ナトリウム

相 E

適量 香料オイル。

【 0 2 5 6 】

製造

50

相AおよびBを別個に加熱して約80℃とする。相Bを、均質化しながら攪拌下で相Aに加え、短時間の後均質化を行う。相Cをスラリーとし、相ABに攪拌しながら入れ、相Dで中和し、後均質化を行う。約40℃まで冷却し、相Eを加え、再度均質化する。

【 0 2 5 7 】

使用例29：リムーバブルフェースマスク相A

57.10 蒸留水
6.00 ポリビニルアルコール
5.00 プロピレンジコール

相B

20.00 アルコール
4.00 PEG-32
適量 香料オイル

相C

5.00 ポリクオタニウム-44
2.70 合成例8に記載のポリマー
0.20 アラントイン。

10

【 0 2 5 8 】

製造

相Aを少なくとも90℃まで加熱し、溶けるまで攪拌する。相Bを50℃で溶かし、攪拌しながら相Aに加える。約35℃で失われたエタノールを補充する。相Cを加え、攪拌する。

【 0 2 5 9 】

使用例30：フェースマスク相A

3.00 セテアレス-6
1.50 セテアレス-25
5.00 セテアリルアルコール
6.00 オクタン酸セテアリル
6.00 鉱物油
0.20 ビサボロール
3.00 ステアリン酸グリセリル

30

相B

2.00 プロピレンジコール
5.00 パンテノール
2.80 合成例7に記載のポリマー
適量 保存剤
65.00 蒸留水

相C

適量 香料オイル
0.50 酢酸トコフェリル。

40

【 0 2 6 0 】

製造

相AおよびBを別個に約80℃まで加熱する。均質化しながら、攪拌下で相Bを相Aに加え、短時間均質化する。冷却して約40℃とし、相Cを加え、再度均質化する。

【 0 2 6 1 】

使用例31：ボディローションフォーム相A

1.50 セテアレス-25
1.50 セテアレス-6

50

4. 00 セテアリルアルコール
 10. 00 オクタン酸セテアリル
 1. 00 ジメチコン

相 B

3. 00 合成例 2 に記載のポリマー
 2. 00 パンテノール
 2. 50 プロピレングリコール
 適量 保存剤
 74. 50 蒸留水

相 C

適量 香料オイル。

【 0 2 6 2 】

製造

相 A および B を別個に約 80 °Cまで加熱する。攪拌下で相 B を相 A に加え、均質化する。冷却して約 40 °Cとし、相 C を加え、再度短時間の均質化を行う。容器充填：90% 有効成分および 0.35 MPa (3.5 バール) (20 °C) の 10% プロパン／ブタン。

【 0 2 6 3 】

使用例 3 2 : 乾燥および敏感肌用洗顔剤

相 A
 2. 50 PEG - 40 水添ヒマシ油
 適量 香料オイル
 0. 40 ビサボロール

相 B

3. 00 グリセリン
 1. 00 ヒドロキシエチルセチルジモニウムホスフェート
 5. 00 ハマメリスエキス (Hamamelis Virginiana) 蒸留物
 0. 50 パンテノール
 0. 50 合成例 2 5 に記載のポリマー
 適量 保存剤
 87. 60 蒸留水。

【 0 2 6 4 】

製造

透明になるまで相 A を溶解させる。相 B を相 A に攪拌しながら加える。

【 0 2 6 5 】

使用例 3 3 : ピーリング効果を有する洗顔ペースト

相 A
 70. 00 蒸留水
 3. 00 合成例 1 5 に記載のポリマー
 1. 50 カーボマー
 適量 保存剤

相 B

適量 香料オイル
 7. 00 カリウムココイル加水分解タンパク質
 4. 00 ココアミドプロピルベタイン

相 C

1. 50 トリエタノールアミン

相 D

13. 00 ポリエチレン (BASF 製ルワックス (Luwax) ATM) 。

【 0 2 6 6 】

製造

10

20

30

40

50

相Aを膨潤させる。透明になるまで相Bを溶解させる。搅拌しながら相Bを相Aに加える。相Cで中和する。次に、相D中で搅拌する。

【 0 2 6 7 】

使用例 3 4 : 洗顔石鹼相 A

25.0 カリウムココエート
20.0 ココアンフォニ酢酸二ナトリウム
2.0 ラウラミド D E A
1.0 ステアリン酸グリコール
2.0 合成例 2 3 に記載のポリマー
50.0 蒸留水
適量 クエン酸

10

相 B

適量 保存剤
適量 香料オイル。

【 0 2 6 8 】

製造

均一になるまで搅拌しながら相Aを70℃まで加熱する。クエン酸でpHを7.0~7.5に調節する。冷却して50℃とし、相Bを加える。

【 0 2 6 9 】

使用例 3 5 : O/W型フェースクレンジングミルク相 A

1.50 セテアレス-6
1.50 セテアレス-25
2.00 ステアリン酸グリセリル
2.00 セチルアルコール
10.00 鉱物油

C~

20

相 B

5.00 プロピレングリコール
適量 保存剤

30

1.0 合成例 2 9 に記載のポリマー
66.30 蒸留水

相 C

0.20 カーボマー
10.00 オクタン酸セテアリル

相 D

0.40 テトラヒドロキシプロピルエチレンジアミン

相 E

適量 香料オイル
0.10 ビサボロール。

40

【 0 2 7 0 】

製造

相AおよびBを別個に加熱して約80℃とする。相Bを、均質化しながら搅拌下で相Aに加え、短時間の後均質化を行う。相Cをスラリーとし、相ABに搅拌しながら入れ、相Dで中和し、後均質化を行う。約40℃まで冷却し、相Eを加え、再度均質化する。

【 0 2 7 1 】

使用例 3 6 : 透明石鹼

4.20 水酸化ナトリウム
3.60 蒸留水
2.0 合成例 3 2 に記載のポリマー

50

22.60 プロピレングリコール
 18.70 グリセリン
 5.20 ココアミド D E A
 10.40 ココアミンオキサイド
 4.20 ラウリル硫酸ナトリウム
 7.30 ミリスチン酸
 16.60 ステアリン酸
 5.20 トコフェロール。

【 0 2 7 2 】

製造

10

全ての成分を混合する。透明になるまで混合物を 85 ℃で溶融させる。直ちに金型に注入する。

【 0 2 7 3 】

使用例 3 7 : O / W 型ピーリングクリーム相 A

3.00 セテアレス - 6
 1.50 セテアレス - 25
 3.00 ステアリン酸グリセリル
 5.00 セテアリルアルコール、セテアリル硫酸ナトリウム
 6.00 オクタン酸セテアリル
 6.00 鉱物油
 0.20 ビサボロール

20

相 B

2.00 プロピレングリコール
 0.10 EDTA ニナトリウム
 3.00 合成例 3 3 e に記載のポリマー
 適量 保存剤

59.70 蒸留水

相 C

0.50 酢酸トコフェリル
 適量 香料オイル

30

相 D

10.00 ポリエチレン

製造

相 A および B を別個に加熱して約 80 ℃とする。相 B を攪拌下で相 A に加え、均質化する。約 40 ℃まで冷却し、相 C を加え、再度短時間の均質化を行う。次に、相 D 中で攪拌する。

【 0 2 7 4 】

使用例 3 8 : シェーピングフォーム

6.00 セテアレス - 25
 5.00 ポロキサマー 407
 52.00 蒸留水
 1.00 トリエタノールアミン
 5.00 プロピレングリコール
 1.00 PEG - 75 ラノリンオイル
 5.00 合成例 5 に記載のポリマー
 適量 保存剤
 適量 香料オイル
 25.00 ラウレス硫酸ナトリウム。

40

【 0 2 7 5 】

50

製造

全てを一緒に秤量し、溶解するまで攪拌する。容器充填：活性物質 90 部および 25 : 75 プロパン／ブタン混合物 10 部。

【 0 2 7 6 】

使用例 39 : アフターシェービングバルサム（香膏）相 A

0 . 2 5	アクリレート / C ₁₀₋₃₀ アクリル酸アルキル架橋ポリマー	
1 . 5 0	酢酸トコフェリル	
0 . 2 0	ビサボロール	
1 0 . 0 0	カプリル / カプリントリグリセリド	10
適量	香料オイル	
1 . 0 0	PEG - 40 水添ヒマシ油	

相 B

1 . 0 0	パンテノール	
1 5 . 0 0	アルコール	
5 . 0 0	グリセリン	
0 . 0 5	ヒドロキシエチルセルロース	
1 . 9 2	合成例 2 に記載のポリマー	
6 4 . 0 0	蒸留水	

相 C

0 . 0 8	水酸化ナトリウム。	20
---------	-----------	----

【 0 2 7 7 】

製造

相 A の成分を混合する。均質化しながら相 B を攪拌下で相 A に加え、短時間の後均質化を行う。相 C で中和し、再度均質化を行う。

【 0 2 7 8 】

使用例 40 : ボディケアクリーム相 A

2 . 0 0	セテアレス - 6	
2 . 0 0	セテアレス - 25	30
2 . 0 0	セテアリルアルコール	
3 . 0 0	ステアリン酸グリセリル SE	
5 . 0 0	鉱物油	
4 . 0 0	ホホバ (Buxus Chinensis) オイル	
3 . 0 0	オクタン酸セテアリル	
1 . 0 0	ジメチコン	
3 . 0 0	鉱物油、ラノリンアルコール	

相 B

5 . 0 0	プロピレングリコール	
0 . 5 0	ビーガム	40
1 . 0 0	パンテノール	
1 . 7 0	合成例 4 に記載のポリマー	
6 . 0 0	ポリクオターニウム - 44	
適量	保存剤	
6 0 . 8 0	蒸留水	

相 C

適量	香料オイル。	
----	--------	--

【 0 2 7 9 】

製造

相 A および B を別個に加熱して約 80 °C とする。相 B を均質化する。均質化しながら相 B 50

を攪拌下で相 A に加え、短時間の後均質化を行う。冷却して約 40°C とし、相 C を加え、短時間の均質化を再度行う。

【 0 2 8 0 】

使用例 4 1 : 歯磨きペースト

相 A

3 4 . 7 9	蒸留水
3 . 0 0	合成例 3 1 に記載のポリマー
0 . 3 0	保存剤
2 0 . 0 0	グリセリン
0 . 7 6	モノフッ化リン酸ナトリウム

10

相 B

1 . 2 0	カルボキシメチルセルロースナトリウム
---------	--------------------

相 C

0 . 8 0	アロマオイル
0 . 0 6	サッカリン
0 . 1 0	保存剤
0 . 0 5	ビサボロール
1 . 0 0	パンテノール
0 . 5 0	酢酸トコフェリル
2 . 8 0	シリカ
1 . 0 0	ラウリル硫酸ナトリウム
7 . 9 0	リン酸二カルシウム無水物
2 5 . 2 9	リン酸二カルシウム・2水和物
0 . 4 5	酸化チタン。

20

【 0 2 8 1 】

製造

相 A を溶かす。相 B を相 A 中に拡散させ、溶解させる。相 C を加え、減圧下に室温で約 45 分間攪拌する。

【 0 2 8 2 】

使用例 4 2 : マウスウォッシュ

30

相 A

2 . 0 0	アロマオイル
4 . 0 0	PEG-40水添ヒマシ油
1 . 0 0	ビサボロール
3 0 . 0 0	アルコール

相 B

0 . 2 0	サッカリン
5 . 0 0	グリセリン
適量	保存剤
5 . 0 0	ポロキサマー 407
0 . 5	合成例 7 に記載のポリマー
5 2 . 3 0	蒸留水。

40

【 0 2 8 3 】

製造

相 A および相 B を別個に透明になるまで溶解させる。攪拌しながら相 B を相 A に加える。

【 0 2 8 4 】

使用例 4 3 : 義歯接着剤

相 A

0 . 2 0	ビサボロール
1 . 0 0	β-カロテン

50

適量 アロマオイル
 20.00 オクタン酸セテアリル
 5.00 シリカ
 33.80 鉱物油

相 B

5.00 合成例 15 に記載のポリマー
 35.00 PVP (濃度 20% の水溶液)。

【 0285 】

製造

相 A を十分に混合する。相 B を攪拌しながら相 A に加える。

10

【 0286 】

使用例 44-1 : O/W型スキンケアクリーム相 A

8.00 セテアリルアルコール
 2.00 セテアレス-6
 2.00 セテアレス-25
 10.00 鉱物油
 5.00 オクタン酸セテアリル
 5.00 ジメチコン

相 B

3.00 合成例 19 に記載のポリマー
 2.00 パンテノール、プロピレン glycole

適量 保存剤

63.00 蒸留水

相 C

適量 香料オイル。

20

【 0287 】

製造

相 A および B を別個に約 80°Cまで加熱する。均質化しながら攪拌下で相 B を相 A に加え、短時間の後均質化を行う。冷却して約 40°C とし、相 C を加え、再度均質化を行う。

30

【 0288 】

使用例 44-2 : W/O型スキンケアクリーム相 A

6.00 PEG-7 水添ヒマシ油
 8.00 オクタン酸セテアリル
 5.00 ミリスチン酸イソプロピル
 15.00 鉱物油
 2.00 PEG-45 / ドデシルグリコール共重合体
 0.50 ステアリン酸マグネシウム
 0.50 ステアリン酸アルミニウム

相 B

3.00 グリセリン
 3.30 合成例 10 に記載のポリマー
 0.70 硫酸マグネシウム
 2.00 パンテノール

適量 保存剤

48.00 蒸留水

相 C

1.00 トコフェロール
 5.00 酢酸トコフェリル

40

50

適量 香料オイル。

【 0 2 8 9 】

製造

相 A および B を別個に約 80°C まで加熱する。攪拌下で相 B を相 A に加え、均質化する。冷却して約 40°C とし、相 C を加え、再度短時間の均質化を行う。

【 0 2 9 0 】

使用例 4 5 : リップクリーム

相 A

1 0 . 0 0	オクタン酸セテアリル	
5 . 0 0	ポリブテン	10

相 B

0 . 1 0	カーボマー	
---------	-------	--

相 C

2 . 0 0	セテアレス - 6	
2 . 0 0	セテアレス - 25	
2 . 0 0	ステアリン酸グリセリル	
2 . 0 0	セチルアルコール	
1 . 0 0	ジメチコン	
1 . 0 0	ベンゾフェノン - 3	
0 . 2 0	ビサボロール	
6 . 0 0	鉱物油	20

相 D

8 . 0 0	合成例 3 3 a に記載のポリマー	
3 . 0 0	パンテノール	
3 . 0 0	プロピレングリコール	

適量 保存剤

5 4 . 0 0	蒸留水	
-----------	-----	--

相 E

0 . 1 0	トリエタノールアミン	
---------	------------	--

相 F

0 . 5 0	酢酸トコフェリル	
0 . 1 0	トコフェロール	

適量 香料オイル

製造

透明になるまで相 A を溶解させる。相 B を加え、均質化する。相 C を加え、80°C で溶融させる。相 D を加熱して 80°C とする。相 D を相 ABC に加え、均質化する。冷却して約 40°C とし、相 E および相 F を加え、再度均質化する。

【 0 2 9 1 】

使用例 4 6 : 光沢リップスティック

相 A

5 . 3 0	カンデリラ (E u p h o r b i a C e r i f e r a) ロウ	40
1 . 1 0	蜜ロウ	
1 . 1 0	マイクロクリスタリンワックス	
2 . 0 0	パルミチン酸セチル	
3 . 3 0	鉱物油	
2 . 4 0	ヒマシ油、リシノール酸グリセリル、オクチルドデカノール、カルナバ、カンデリラロウ	
0 . 4 0	ビサボロール	
1 6 . 0 0	オクタン酸セテアリル	
2 . 0 0	水添ココグリセリド	50

適量 保存剤

1 . 0 0 合成例 3 3 e に記載のポリマー

6 0 . 1 0 ヒマシ (R i c i n u s C o r r m u n i s) 油

0 . 5 0 酢酸トコフェリル

相 B

0 . 8 0 C , I , 1 4 7 2 0 : 1 , アシッドレッド (A c i d R e d) 1 4 アルミニウム レーキ

相 C

4 . 0 0 マイカ、酸化チタン。

【 0 2 9 2 】

10

製造

相 A の成分を秤量し、溶融させる。均一になるまで相 B を加える。相 C を加え、攪拌する。攪拌しながら室温まで冷却する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADÉD TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.